(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0077607
(43) 공개일자 2021년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 69/608 (2006.01) *C07C 67/31* (2006.01)
C07C 67/37 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 69/608 (2013.01)
C07C 67/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0174042
(22) 출원일자 2020년12월14일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
19216888.8 2019년12월17일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
에보니크 오퍼레이션즈 게엠베하
독일 45128 에쎈 렐링하우저 스트라쎄 1-11
(72) 발명자
슐츠, 임케
독일 59348 뤼딩하우젠 플라쓰비케 19
그라쓰, 미카엘
독일 45721 할테른 암 제에 모쓰캄프 21베
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이윤기

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르**

(57) 요 약

본 발명은 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르, 그의 제조법 및 중합체를 위한 가소제로서의 그의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C07C 67/31 (2013.01)
C07C 67/37 (2013.01)
C08K 5/0016 (2013.01)
C08K 5/12 (2013.01)
C08L 27/06 (2013.01)
(72) 발명자
프랑케, 로베르트
독일 45772 마를 우에르딘게르 스트라쎄 3
크라프트, 요하네스
독일 45770 마를 임 징겔젠 22
벨러, 마티아스
독일 18211 오스트제에바트 닌하겐 클리프스트라쎄 11
약스텔, 랄프
독일 18106 로스토크 도스토예브스키스트라쎄 6

명 세 서

청구범위

청구항 1

3개의 에스테르 기의 3개의 알콜 모이어티가 각각 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 것인 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르.

청구항 2

제1항에 있어서, 시클로헥산-1,2,4-트리프로피온산의 트리에스테르 또는 시클로헥산-1,3,5-트리프로피온산의 트리에스테르인 것을 특징으로 하는 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 알콜 모이어티가 에스테르 관능기의 산소 이외의 임의의 다른 헤테로원자를 포함하지 않고, 다중 결합을 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 1개의 분자에 존재하는 모든 알콜 모이어티가 동일한 실험식을 갖는 동시에 동일하거나 상이한 구조식을 갖는 것을 특징으로 하는 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 적어도 2종의 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르의 혼합물.

청구항 6

제5항에 있어서, 적어도 2종의 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르가 그의 실험식에서 및/또는 그의 구조식에서 상이한 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르 또는 혼합물:

트리(^{n}부틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(메틸프로필) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{n}펜틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}펜틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(2-메틸부틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(3-메틸부틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{n}헥실) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}헥실) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{n}헵틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}헵틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{n}옥틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}옥틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(2-에틸헥실) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{n}노닐) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}노닐) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{n}데실) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}데실) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(2-프로필헵틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트,

트리(^{n}부틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(메틸프로필) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(^{n}펜틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}펜틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(2-메틸부틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(3-메틸부틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(^{n}헥실) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}헥실) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(^{n}헵틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}헵틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(^{n}옥

틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}옥틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(2-에틸헥실) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(^{n}노닐) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}노닐) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(^{n}데실) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}데실) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트 및 트리(2-프로필헵틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트.

청구항 8

제1항 내지 제4항 및 제7항 중 어느 한 항에 따른 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르 또는 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 혼합물 및 임의적으로 적어도 1종의 다른 중합체-가소화 화합물을 포함하는, 중합체를 위한 가소제.

청구항 9

제1항 내지 제4항 및 제7항 중 어느 한 항에 따른 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르 또는 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 혼합물 또는 제8항에 따른 가소제 및 1종 이상의 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 적어도 1종의 중합체가 폴리비닐 클로라이드, 폴리알킬 메타크릴레이트 (PAMA), 폴리비닐 부티랄 (PVB), 폴리우레탄, 폴리술피드, 폴리락트산 (PLA), 폴리히드록시부티랄 (PHB), 니트로셀룰로스 및 비닐 클로라이드의 비닐 아세테이트 또는 부틸 아크릴레이트와의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 조성물이 접착제, 실링 배합물, 코팅 조성물, 래커, 페인트, 플라스티솔, 드라이블렌드, 발포체, 합성 가죽, 바닥재, 특히 그의 상부 층 또는 발포체 층, 루핑 멤브레인, 언더바디 보호재, 직물 코팅재, 케이블, 와이어 절연재, 호스, 압출 물품, 필름, 자동차 내장재 부문에서의 물품, 벽지, 잉크, 장난감, 접촉 시트, 식품 포장재 또는 의료 용품, 특히 튜브 또는 혈액 팩의 구성성분인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

중합체, 특히 PVC를 위한 가소제로서의 제1항 내지 제4항 및 제7항 중 어느 한 항에 따른 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르 또는 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 혼합물의 용도.

청구항 13

제12항에 있어서, 그의 알콜 모이어티가 각각 7 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 것인 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르가 고온 적용에서 중합체-가소화 화합물로서 사용되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 14

제12항에 있어서, 그의 알콜 모이어티가 각각 2 내지 9개의 탄소 원자를 포함하는 것인 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르가 플라스티솔 적용에서 중합체-가소화 화합물로서 사용되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 15

하기에 의한 제1항 내지 제4항 및 제7항 중 어느 한 항에 따른 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르의 제조법:

- 상응하는 벤젠트리프로피온산의 트리에스테르의 고리 수소화,

- 시클로헥산트리프로피온산의 트리알킬 에스테르의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 1종의 알콜과의 에스테르교환에 있어서, 혼입되는 트리알킬 에스테르의 알콜 모이어티의 알콜이 에스테르교환의 환경에서 대체될 알콜 모이어티의 알콜보다 높은 비점을 갖는 것인 에스테르교환,

- 시클로헥산트리프로피온산의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 1종

의 알콜과의 에스테르화 또는

- 트리비닐시클로헥산의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 1종의 알콜과의 알콕시카르보닐화.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르, 그의 제조법 및 중합체를 위한 가소제로서의 그의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 가공성을 개선시키고 또한 각각의 요건에 맞게 적용-관련 특성을 조정하기 위해, 중합체 가소제가 첨가된다. 여기서 특정한 목적하는 특성을 달성하기 위해, 다양한 효과 프로파일을 갖는 가소제가 이용가능하다. 프탈레이트 군의 화합물은 PVC 및 비닐 클로라이드-함유 공중합체를 위한 가장 중요한 가소제에 속한다.

[0003] 에스테르 관능기의 알콜 모이어티 내 탄소 수를 포함한 인자에 따라, 프탈레이트는 다양한 특성을 가지며, 그에 따라 다양한 가소제 적용에 있어서 정도의 차이는 있지만 대체로 적합하다. 단쇄 알콜 모이어티를 갖는 프탈레이트, 예를 들어 디부틸 프탈레이트 및 디펜틸 프탈레이트는 낮은, 따라서 유리한 겔화 온도를 가지며, 그에 따라 급속 겔화제로서 사용되지만, 이들 프탈레이트는 그의 높은 휘발성 때문에 다른 적용에는 적합하지 않다. 장쇄 알콜 모이어티를 갖는 프탈레이트, 예를 들어 디^{이소}노닐 프탈레이트 (DINP)는 실제로 저급 동족체보다 불량한 겔화 특성을 갖는 한편 동시에 보다 낮은 휘발성으로부터 이익을 얻지만, 이는 고온을 견뎌야만 하는 특정 적용에 있어서 여전히 너무 높다. 심지어 디(트리데실) 프탈레이트의 상대적으로 낮은 휘발성조차도 많은 고온 적용에서의 이러한 프탈레이트의 사용을 가능하게 할 정도로 충분히 낮지 않다. 알콜 모이어티에 13개 초과의 탄소 원자를 갖는 프탈레이트는 낮은 중합체 상용성을 가지며 상응하는 중합체 프탈레이트 혼합물이 분리되는 경향이 있기 때문에, 예를 들어, 고온 케이블에 가소제로서 사용될 수 있는 알콜 모이어티에 13개 초과의 탄소 원자를 갖는 프탈레이트 가소제 군의 대표물이 존재하지 않는다.

[0004] 프탈레이트와 비교하여 그의 보다 낮은 휘발성 때문에, 트리멜리테이트 군의 가소제가 고온 적용에 사용된다. 문헌 "Plasticizers - Principles and Practice" (A.S. Wilson, The Institute of Materials, 1995, pages 166 to 170)에 7 내지 9개의 탄소 원자를 포함하는 알콜 모이어티를 갖는 트리멜리테이트 또는 트리멜리트산의 C6- 및 C8-에스테르 또는 C7-, C8- 및 C9-에스테르의 혼합물이 상업적 관심을 받는 것으로서 기재되어 있으며, 여기서 트리(2-에틸헥실) 트리멜리테이트가 가장 중요한 트리멜리테이트로서 강조된다. 이들 트리멜리테이트조차도 종종 고온 케이블에 사용하기에는 여전히 너무 높은 휘발성을 갖는다.

[0005] 공개 명세서 US 2018/0319954 A1에는 트리멜리테이트 및 그와 함께 또한 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트 및 가소제로서의 이들의 적합성이 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 이제 그의 대표물이 광범위한 특성을 아우르는, 즉, 많은 다양한 적용에서 사용될 수 있는 신규 가소제 군을 제공하는 것이다. 이러한 신규 가소제 군은 바람직하게는 매우 우수한 겔화 능력을 갖는 작용제 및 탁월한 고온 특성을 갖는 작용제를 포함하여야 한다. 신규 가소제 군의 대표물은 바람직하게는 케이블과 같은 고온 적용에서 트리멜리테이트보다 우월하여야 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적은 청구항 제1항에 따른 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르에 의해 달성된다. 본 발명은 3개의 에스테르 기의 3개의 알콜 모이어티가 각각 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 것인 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르는, 모든 카르복실산 에스테르와 마찬가지로, 공식적으로 카르복실산 및 알콜로부터 형성되며, 이로써 에스테르는 산 모이어티 및 알콜 모이어티를 포함한다. 본 발명에 따른 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르는 시클로헥산트리프로피온산 모이어티 및 3개의 알콜 모이어티로 구성된다. 이들 알콜 모이어티는 각각 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함한다.

[0009] 본 발명에 따른 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르는 또한 하기에서 본 발명에 따른 트리에스테르로서 축약형으로 지칭된다.

[0010] 놀랍게도, 이러한 신규 가소제 군의 대표물이 플라스티솔 적용에 적합하고, 낮은 겔화 온도를 가지며, 급속 겔화제로서 유리하게 사용될 수 있는 한편, 이러한 군의 다른 대표물은 열가소성 적용에 유리하게 사용될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 플라스티솔 및 열가소성 적용에서, 이러한 가소제 군의 대표물은 적은 질량 손실을 갖는다. 우수한 저온 가요성 (낮은 유리 전이 온도)이 또한 이러한 군의 대표물로 달성될 수 있다.

[0011] 고온 적용에 있어서의 신규 가소제 군의 대표물의 목적하는 적합성 뿐만 아니라, 이러한 군에는 플라스티솔 적용에서 해당 플라스티솔의 유리한 증점 특징과 함께 낮은 점도를 가능하게 하는 대표물이 존재한다.

[0012] 본 발명에 따른 에스테르의 3개의 프로피온산 에스테르 라디칼은 시클로헥산 고리의 다양한 위치에 결합될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 트리에스테르는 바람직하게는 시클로헥산-1,2,4-트리프로피온산의 트리에스테르 또는 시클로헥산-1,3,5-트리프로피온산의 트리에스테르, 특히 시클로헥산-1,2,4-트리프로피온산의 트리에스테르이다.

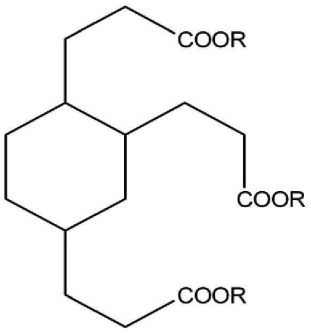
[0013] 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르의 알콜 모이어티는 다중 결합을 포함한 관능기를 갖거나 또는 갖지 않는 시클릭 또는 비-시클릭 알킬 라디칼일 수 있다. 여기서, 관능기가 본 발명에 따른 트리에스테르를 제조하는데 사용된 알콜로부터 유래되는지 또는 후속적으로 트리에스테르 분자에 삽입되는지의 여부는 중요하지 않다. 결과적으로 관능기를 보유하지 않거나 또는 1개 이상 보유하는 방향족 고리를 포함하는 알콜 모이어티도 또한 가능하다. 본 발명에 따른 트리에스테르의 알콜 모이어티는 바람직하게는 에스테르 관능기의 산소 이외의 임의의 다른 헤테로원자를 포함하지 않고 다중 결합을 함유하지 않는다. 공식적으로 알칸올, 바람직하게는 비-시클릭 알칸올을 기재로 하는 이들 알콜 모이어티는 알칸올의 이용가능성으로 인해 생성되는 트리에스테르의 제조가 특히 저렴한 비용으로 가능하다는 이점을 갖는다.

[0014] 본 발명은 바람직하게는 3개의 에스테르 기의 3개의 알콜 모이어티가 각각 2 내지 9개, 바람직하게는 4 내지 9개 또는 4, 5, 6, 7, 8 또는 9개의 탄소 원자를 포함하는 것인 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르에 관한 것이다. 이들 트리에스테르는 우수한 겔화 특성을 가지며, 이들을 사용하여 제조된 플라스티솔은 또한 시간 경과에 따라 약간만 증가하는 낮은 플라스티솔 점도를 특징으로 한다. 예를 들어 필름으로 구성되는 플라스티솔 적용에서, 공기 중에서 단지 적은 질량 손실만이 발생한다. 낮은 유리 전이 온도로부터 분명한 것처럼, 이들 트리에스테르를 포함하는 시험 시편의 저온 가요성은 비교 화합물의 경우보다 높다. 그러나, 본 발명에 따른 트리에스테르는 바람직하게는 시클로헥산-1,2,4-트리프로피온산의 트리에스테르 또는 시클로헥산-1,3,5-트리프로피온산의 트리에스테르, 특히 시클로헥산-1,2,4-트리프로피온산의 트리에스테르이며, 그의 알콜 모이어티는 바람직하게는 공식적으로 비-시클릭 알칸올로부터 유래된다.

[0015] 본 발명은 또한 바람직하게는 3개의 에스테르 기의 3개의 알콜 모이어티가 각각 7 내지 12개, 바람직하게는 8 내지 10개, 특히 8 또는 9개의 탄소 원자를 포함하는 것인 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르에 관한 것이다. 이들 트리에스테르는 승온에서의 매우 적은 질량 손실을 특징으로 하며, 따라서 고온 적용에 매우 적합하다. 추가로, 이들 트리에스테르를 포함하는 시험 시편의 저온 가요성은 비교 화합물의 경우보다 높다. 그러나, 본 발명에 따른 트리에스테르는 바람직하게는 시클로헥산-1,2,4-트리프로피온산의 트리에스테르 또는 시클로헥산-1,3,5-트리프로피온산의 트리에스테르, 특히 시클로헥산-1,2,4-트리프로피온산의 트리에스테르이며, 그의 알콜 모이어티는 바람직하게는 공식적으로 비-시클릭 알칸올로부터 유래된다.

[0016] 본 발명에 따른 트리에스테르는 바람직하게는 1개의 분자 내에 동일한 실험식을 갖는 2 또는 3개의 알콜 모이어티를 포함한다. 이러한 경우에, 1개의 트리에스테르 내 "실험식이 동일한" 알콜 모이어티는 존재하는 원자가 동일한 배열을 갖거나 또는 구조에 있어서 상이한 것, 즉, 이성질체 알콜 모이어티이다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 트리에스테르의 1개의 분자에 존재하는 모든 알콜 모이어티는 동일한 실험식을 갖는 동시에 동일하거나 상이한 구조식을 갖는다. 그의 알콜 모이어티가 동일한 실험식 및 상이한 구조식을 갖는 것인 본 발명에 따른 트리에스테르는 이성질체 알콜 라디칼을 포함한다. 이러한 트리에스테르는 또한 유리하게도 저온에서 액체이다.

[0017] 바람직한 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르, 즉, 시클로헥산-1,2,4-트리프로피온산의 트리에스테르는 화학식 I로 재현되는 구조를 가지며, 여기서 라디칼 R은 동일한 실험식을 갖는 동시에 동일하거나 상이한 구조식을 갖는다.



화학식 I

[0018]

[0019] 한 실시양태에서, 화학식 I의 라디칼 R은 2 내지 8개 또는 9개, 특히 4, 5, 6 또는 7개의 탄소 원자를 갖는 비-시클릭 알킬 라디칼이다. 또 다른 실시양태에서, 화학식 I의 라디칼 R은 7 내지 10개, 특히 8 또는 9개의 탄소 원자를 갖는 비-시클릭 알킬 라디칼이다.

[0020] 추가로 본 발명은 본 발명에 따른 적어도 2종의 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르의 혼합물에 관한 것이다. 이러한 경우에, 본 발명에 따른 적어도 2종의 트리에스테르는 그의 실험식에서, 그의 구조식에서, 또는 둘 다에서 상이할 수 있다. 실험식이 상이하고 혼합물이 본 발명에 따른 적어도 2종의 트리에스테르를 포함하는 것인 혼합물의 예는 트리(^{n}펜틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트 및 트리(2-에틸헥실) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트를 포함하는 혼합물이다. 본 발명에 따른 적어도 2종의 에스테르가 그의 구조식에서 상이한 경우에, 예를 들어 적어도 1종의 시클로헥산-1,2,4-트리프로피온산의 트리에스테르 및 적어도 1종의 시클로헥산-1,3,5-트리프로피온산의 트리에스테르가 혼합물에 존재할 수 있다. 시클로헥산 고리 상의 프로피온산 에스테르 라디칼 위치에서의 가능한 차이에 대해 대안적으로 또는 추가적으로, 혼합물은 상이한 구조의 "실험식이 동일한" 알콜 모이어티, 즉, 이성질체 알콜 모이어티를 포함하는 본 발명에 따른 적어도 2종의 트리에스테르를 포함할 수 있다. 예를 들어, 혼합물은 그의 알콜 모이어티가 항상 선형인 본 발명에 따른 1종의 트리에스테르를 포함할 수 있고 그의 알콜 모이어티가 균일하게 분지형인 본 발명에 따른 1종의 트리에스테르를 포함할 수 있다. 이러한 혼합물의 한 예는 트리(^{n}펜틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트 및 트리(2-메틸부틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트의 조합이다. 트리(^{n}부틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}펜틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{n}부틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트 및 트리(^{이소}펜틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트를 포함하는 보다 복잡한 혼합물이 또한 가능하다.

[0021] 접두어 "*이소*"는 공통의 탄소 수를 갖는 이성질체 혼합물이라는 사실을 나타낸다. 따라서 ^{이소}펜틸 라디칼은 5개의 탄소 원자를 갖는 적어도 2종의 이성질체 알킬 라디칼을 포함하며, 여기서 이러한 명칭에는 어느 이성질체 라디칼이 얼마나 많이 어떤 비로 존재하는지에 대한 정보는 없다. 트리(^{이소}알킬) 시클로헥산트리프로피오네이트의 이성질체 혼합물에 본 발명에 따른 동일한 트리에스테르가 독점적으로 존재하지 않으면, 이는 상응하게 그의 구조식에서 상이한 본 발명에 따른 적어도 2종의 트리에스테르의 혼합물이다.

[0022] 바람직한, 본 발명에 따른 트리에스테르 또는 본 발명에 따른 혼합물은 하기이다:

[0023] 트리(^{n}부틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(메틸프로필) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{n}펜틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}펜틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(2-메틸부틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(3-메틸부틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{n}헥실) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}헥실) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{n}헵틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}헵틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{n}옥틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}옥틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(2-에틸헥실) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{n}노닐) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(^{이소}노닐)

시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(n데실) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(이소데실) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트, 트리(2-프로필헵틸) 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트,

[0024] 트리(n부틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(메틸프로필) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(n펜틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(이소펜틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(2-메틸부틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(3-메틸부틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(n헥실) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(이소헥실) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(n헵틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(이소헵틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(n옥틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(이소옥틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(2-에틸헥실) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(n노닐) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(이소노닐) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(n데실) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트, 트리(이소데실) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트 및 트리(2-프로필헵틸) 시클로헥산-1,3,5-트리프로피오네이트.

[0025] 이미 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 에스테르는 중합체를 위한 가소제로서 사용될 때 유리한 특성을 갖는다. 따라서 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 트리에스테르 또는 본 발명에 따른 혼합물 (이들 트리에스테르 중 적어도 2종을 포함함) 및 임의적으로 적어도 1종의 추가의 중합체-가소화 화합물을 포함하는, 중합체를 위한 가소제에 관한 것이다. 이러한 가소제는 특히 PVC에 매우 적합하다.

[0026] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 트리에스테르 또는 본 발명에 따른 혼합물 (이들 트리에스테르 중 적어도 2종을 포함함) 또는 본 발명에 따른 가소제 및 1종 이상의 중합체를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0027] 적합한 중합체는 바람직하게는 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 비닐 아세테이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 (여기서 분지형 또는 비분지형 알콜의 알콕시 라디칼은 1 내지 10개의 탄소 원자를 가짐), 아크릴로니트릴 또는 시클릭 올레핀을 기재로 하는 단독중합체 또는 공중합체, 폴리비닐리덴 클로라이드 (PVDC), 폴리아크릴레이트, 특히 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA), 폴리알킬 메타크릴레이트 (PAMA), 폴리우레아, 실릴화된 중합체, 플루오로중합체, 특히 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리비닐 아세테이트 (PVAc), 폴리비닐 알콜 (PVA), 폴리비닐 아세탈, 특히 폴리비닐 부티랄 (PVB), 폴리스티렌 중합체, 특히 폴리스티렌 (PS), 발포성 폴리스티렌 (EPS), 아크릴로니트릴-스티렌 아크릴레이트 (ASA), 스티렌-아크릴로니트릴 (SAN), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS), 스티렌-말레산 무수물 공중합체 (SMA), 스티렌-메타크릴산 공중합체, 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌 (PE) 또는 폴리프로필렌 (PP), 열가소성 폴리올레핀 (TPO), 폴리에틸렌-비닐 아세테이트 (EVA), 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT), 폴리옥시메틸렌 (POM), 폴리아미드 (PA), 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 폴리우레탄 (PU), 열가소성 폴리우레탄 (TPU), 폴리술피드 (PSu), 생체중합체, 특히 폴리락트산 (PLA), 폴리히드록시부티랄 (PHB), 폴리히드록시발레르산 (PHV), 폴리에스테르, 전분, 셀룰로스 및 셀룰로스 유도체, 특히 니트로셀룰로스 (NC), 에틸셀룰로스 (EC), 셀룰로스 아세테이트 (CA), 셀룰로스 아세테이트/부티레이트 (CAB), 고무 및 실리콘으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0028] 바람직한 실시양태에서, 조성물 내 적어도 1종의 중합체 또는 바람직하게는 적어도 90 중량%의 중합체는 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 폴리알킬 메타크릴레이트 (PAMA), 폴리비닐 부티랄 (PVB), 폴리우레탄, 폴리술피드, 폴리락트산 (PLA), 폴리히드록시부티랄 (PHB), 니트로셀룰로스 및 비닐 클로라이드의 비닐 아세테이트 또는 부틸 아크릴레이트와의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0029] 1종 이상의 중합체를 포함하는 본 발명에 따른 조성물 내 본 발명에 따른 트리에스테르의 양은 바람직하게는 100 질량부의 중합체당 5 내지 150 질량부, 바람직하게는 10 내지 120 질량부, 특히 바람직하게는 15 내지 110 질량부, 특히 바람직하게는 20 내지 100 질량부이다. 그러나, 1종 이상의 중합체를 포함하는 조성물로서 100 질량부의 중합체당 20 질량부 미만의 본 발명에 따른 트리에스테르를 포함하는 것이 또한 고려가능하다.

[0030] 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 접착제, 실링 배합물, 코팅 조성물, 래커, 페인트, 플라스티솔, 드라이 블렌드, 발포체, 합성 가죽, 바닥재, 특히 그의 상부 층 또는 발포체 층, 루핑 멤브레인, 언더바디 보호재, 직물 코팅재, 케이블, 와이어 절연재, 호스, 압출 또는 사출 성형 물품, 필름, 자동차 내장재 부문에서의 물품, 벽지, 잉크, 장난감, 접촉 시트, 식품 포장재 또는 의료 용품, 특히 튜브 또는 혈액 팩의 구성성분이다.

[0031] 추가로 본 발명은 중합체를 위한 가소제로서의 본 발명에 따른 트리에스테르 또는 본 발명에 따른 혼합물 (이들 트리에스테르 중 적어도 2종을 포함함)의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 트리에스테르 또는 본 발명에 따른 혼합물 (이들 트리에스테르 중 적어도 2종을 포함함)은 바람직하게는 상기에 이미 언급된 중합체, 특히 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 폴리알킬 메타크릴레이트 (PAMA), 폴리비닐 부티랄 (PVB), 폴리우레탄, 폴리술피드, 폴리락트산 (PLA), 폴리히드록시부티랄 (PHB), 니트로셀룰로스 및 비닐 클로라이드의 비닐 아세테이트 또는 부틸 아크릴레이트와의 공중합체를 위한 가소제로서 사용된다. 폴리비닐 클로라이드 (PVC)를 위한 가소제로서의 용도가 특히 바람직하다.

[0032] 이러한 용도는 바람직하게는 접착제, 실링 배합물, 코팅 조성물, 래커, 페인트, 플라스티솔, 발포체, 합성 가죽, 바닥재, 특히 상부 층 또는 발포체 층, 루핑 멤브레인, 언더바디 보호재, 직물 코팅재, 케이블, 와이어 절연재, 호스, 압출 물품, 필름, 자동차 내장재 부문, 벽지, 잉크, 장난감, 접촉 시트, 식품 포장재 또는 의료용품, 특히 튜브 또는 혈액 팩에서의 본 발명에 따른 트리에스테르 또는 본 발명에 따른 혼합물 (이들 트리에스테르 중 적어도 2종을 포함함)의 활용을 초래한다.

[0033] 바람직한 실시양태에서, 3개의 에스테르 기의 3개의 알콜 모이어티가 7 내지 12개, 바람직하게는 8 내지 10개, 특히 8 또는 9개의 탄소 원자를 포함하는 것인 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르는 고온 적용에서, 특히 고온 케이블 또는 대시보드 구성요소에서 중합체-가소화 화합물로서 사용된다.

[0034] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 3개의 에스테르 기의 3개의 알콜 모이어티가 2 내지 9개, 바람직하게는 4 내지 9개 또는 4, 5, 6, 7, 8 또는 9개의 탄소 원자를 포함하는 것인 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르는 플라스티솔 적용에서 중합체-가소화 화합물로서 사용된다. 직물 코팅재, 벽지, 합성 가죽 및 필름, 루프 멤브레인 및 바닥재에서의 용도가 바람직하다.

[0035] 본 발명에 따른 트리에스테르는 하기에 의해 제조될 수 있다:

[0036] - 상응하는 벤젠트리프로피온산의 트리에스테르의 고리 수소화,

[0037] - 시클로헥산트리프로피온산의 트리알킬 에스테르의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 1종의 알콜과의 에스테르교환에 있어서, 혼입되는 트리알킬 에스테르의 알콜 모이어티의 알콜이 에스테르교환의 환경에서 대체될 알콜 모이어티의 알콜보다 높은 비점을 갖는 것인 에스테르교환,

[0038] - 시클로헥산트리프로피온산의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 1종의 알콜과의 에스테르화 또는

[0039] - 트리비닐시클로헥산의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 1종의 알콜과의 알콕시카르보닐화.

[0040] 바람직하게는, 에스테르교환에서 트리메틸 에스테르 또는 트리에틸 에스테르가 사용된다.

[0041] 본 출원은 바람직하게는 하기에 의한 본 발명에 따른 시클로헥산트리프로피온산의 트리에스테르의 제조법에 관한 것이다:

[0042] - 에스테르 기의 알콜 모이어티가 각각 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 것인 벤젠트리프로피온산의 트리에스테르의 고리 수소화,

[0043] - 시클로헥산트리프로피온산의 트리알킬 에스테르의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 1종의 알콜과의 에스테르교환에 있어서, 혼입되는 트리알킬 에스테르의 알콜 모이어티의 알콜이 에스테르교환의 환경에서 대체될 알콜 모이어티의 알콜보다 높은 비점을 갖는 것인 에스테르교환,

[0044] - 시클로헥산트리프로피온산의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 1종의 알콜과의 에스테르화 또는

[0045] - 트리비닐시클로헥산의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 1종의 알콜과의 알콕시카르보닐화.

[0046] 각각의 시클로헥산-1,2,4 화합물을 사용하는 시클로헥산-1,2,4-트리프로피온산의 트리에스테르의 제조가 특히 바람직하다.

[0047] 바람직하게는, 에스테르교환에서 트리메틸 에스테르 또는 트리에틸 에스테르가 사용된다.

[0048] 본 발명은 특히 바람직하게는 하기에 의한 본 발명에 따른 시클로헥산-1,2,4-트리프로피온산의 트리에스테르의 제조법에 관한 것이다:

[0049] - 에스테르 기의 알콜 모이어티가 각각 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 것인 벤젠-1,2,4-트리프로피온산의 트리에스테르의 고리 수소화,

[0050] - 시클로헥산-1,2,4-트리프로피온산의 트리메틸 에스테르 또는 트리에틸 에스테르의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 1종의 알콜과의 에스테르교환,

[0051] - 시클로헥산-1,2,4-트리프로피온산의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 1종의 알콜과의 에스테르화 또는

[0052] - 1,2,4-트리비닐시클로헥산의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 1종의 알콜과의 알콕시카르보닐화.

[0053] 본 발명에 따른 트리에스테르를 제공하기 위한 벤젠-1,2,4-트리프로피온산의 트리에스테르의 고리 수소화는 직렬로 연결된 1개 이상의 수소화 유닛에서 수행될 수 있다. 수소화 유닛은 바람직하게는 각각 적어도 1개, 바람직하게는 2개 이상의 수소화 반응기(들)로 이루어진다. 이러한 적어도 1개의 수소화 반응기는 튜브 반응기, 튜브 번들 반응기 또는 바람직하게는 샤프트 오븐일 수 있다. 개별 반응기는 단열식으로, 다방식으로 또는 실질적으로 등온식으로, 즉, 전형적으로 10℃ 미만의 온도 증가로 작동될 수 있다. 이러한 경우에 특히, 루프 방식으로 작동되는 반응기는 준-등온식으로 구동되며, 바람직하게는 10℃ 미만, 특히 바람직하게는 5℃ 미만의 온도 증가로 작동된다. 수소화 유닛 중 1개 이상은 루프 방식으로 작동될 수 있다.

[0054] 벤젠트리프로피온산의 트리에스테르의 수소화는 바람직하게는 고정층으로 배열된 고체 촉매 상에서 수소-함유 기체를 사용하여 연속적으로 수행된다.

[0055] 사용되는 수소화 기체는 임의의 유해한 양의 촉매 독 예컨대 일산화탄소 또는 황화수소를 함유하지 않는 임의의 수소-함유 기체 혼합물일 수 있다. 불활성 기체의 사용은 임의적이며, 바람직하게는 수소가 95% 초과, 특히 98% 초과의 순도로 사용된다. 불활성 기체 분획은, 예를 들어, 질소 또는 메탄일 수 있다.

[0056] 바람직하게는, 원소 주기율표의 제8 전이족의 적어도 1종의 금속을 포함하는 고체 수소화 촉매가 사용된다. 사용되는 원소 주기율표의 제8 전이족의 활성 금속은 바람직하게는 백금, 로듐, 팔라듐, 코발트, 니켈 또는 루테늄 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이며, 활성 금속으로서 루테늄이 특히 바람직하다. 이미 언급된 금속 이외에도, 원소 주기율표의 제1 및/또는 제7 전이족의 적어도 1종의 금속이 촉매에 추가적으로 존재할 수 있다. 레늄 및/또는 구리를 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 촉매는 바람직하게는 지지된 촉매이다. 사용될 수 있는 지지체의 예는 하기 물질을 포함한다: 활성탄, 탄화규소, 산화알루미늄, 산화규소, 알루미노실리케이트, 이산화티타늄, 이산화지르코늄, 산화마그네슘 및/또는 산화아연 또는 그의 혼합물. 산화알루미늄 또는 이산화티타늄 지지체를 갖는 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 추가로, 이들 지지체 물질은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및/또는 황을 포함할 수 있다. 루테늄 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0057] 수소화 공정은 바람직하게는 3상 반응기에서 액체/기체 혼합 상 또는 액체 상으로 병류 하에 수행되며, 여기서 수소화 기체는 그 자체로 공지된 방식으로 액체 반응물/생성물 스트림에 분포된다. 균일한 액체 분포, 반응 열의 개선된 제거 및/또는 높은 공간-시간 수율을 위해, 루프 방식으로 작동되는 반응기는 바람직하게는 비어있는 반응기의 m^2 단면당 시간당 10 내지 400, 바람직하게는 20 내지 200, 특히 바람직하게는 40 내지 150 m^3의 높은 액체 로딩으로 작동된다.

[0058] 수소화는 용매의 부재 하에 또는 바람직하게는 용매의 존재 하에 수행될 수 있다. 사용되는 용매는 모두가 반응물 및 생성물과 균질 용액을 형성하는 액체일 수 있고, 수소화 조건 하에 불활성이며, 생성물로부터 용이하게 제거될 수 있다. 용매는 또한 2종 이상의 물질의 혼합물일 수 있으며, 임의적으로 물을 포함할 수 있다. 가장 바람직하게는, 수소화의 생성물이 용매로서 사용된다.

[0059] 시클로헥산트리프로피온산의 트리메틸 에스테르의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 1종의 알콜과의 에스테르교환 및 시클로헥산트리프로피온산의 1종 이상의 이러한 알콜과의 에스테르화는 둘 다 바람직하게는 촉매 또는 2종 이상의 촉매들의 존재 하에, 예를 들어 촉매로서 브뢴스테드 산 또는 염기 또는 루이스 산 또는 염기를 사용하여 수행된다. 황산, 메탄술폰산, p-톨루엔술폰산, 금속 또는 그의 화합물이 특히 적합한 촉매인 것으로 밝혀졌다. 특히 바람직한 금속 촉매의 예는 주석 분말, 산화주석(II), 옥살산주석(II), 티타늄산 에스테르 예컨대 테트라이소프로필 오르토티타네이트 또는 테트라부틸 오르토티타네이

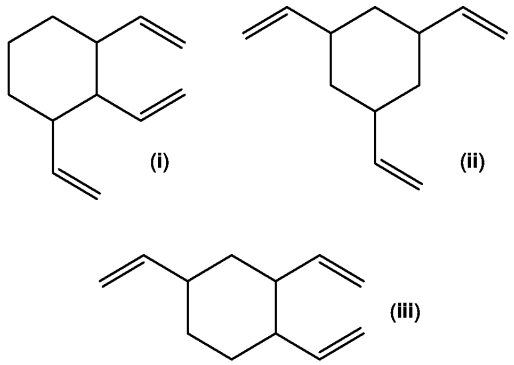
트, 및 또한 지르코늄 에스테르 예컨대 테트라부틸 지르코네이트, 및 또한 나트륨 메톡시드 및 칼륨 메톡시드이다. 시클로헥산트리프로피온산은 히드록시카르보닐화, 즉, 트리비닐시클로헥산의 CO 및 H_2O를 사용한 귀금속-촉매화된 반응을 통해 접근가능하다.

[0060] 에스테르화 및 에스테르교환 공정은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된, 전형적인 에스테르화 장치에서 통상의 공정 조건 하에 수행될 수 있다. 공정은 바람직하게는 반응에서 형성된 알콜의 비점 이상의 온도에서 실시되어, 이러한 알콜이 반응 혼합물로부터 증류될 수 있도록 한다. 적합한 에스테르교환 공정의 예는 실험 섹션에 기재되어 있다.

[0061] 에스테르화 공정 또는 에스테르교환 공정은 바람직하게는 100 내지 300℃의 온도에서, 바람직하게는 120 내지 270℃에서, 특히 140 내지 250℃에서 수행된다. 에스테르화 장치 내 압력은 바람직하게는 0.1 내지 20 또는 15 bar, 특히 0.1 내지 10 bar이다.

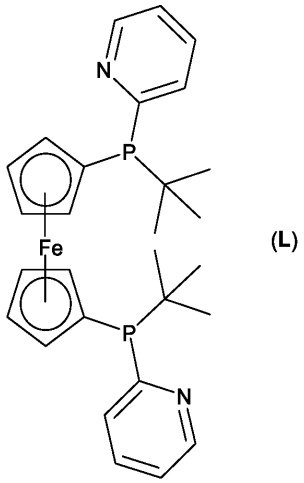
[0062] 하기 공정 단계를 포함하는 알콕시카르보닐화 공정이 바람직하다:

[0063] a) 처음에 화합물 (i), (ii), (iii) 중 1종 또는 이들 화합물 중 적어도 2종의 혼합물을 충전하는 단계;



[0064]

[0065] b) 리간드 (L) 및 Pd를 포함하는 화합물 또는 Pd 및 리간드 (L)을 포함하는 착물을 첨가하는 단계;



(L)

[0066]

[0067] c) 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알콜을 첨가하는 단계;

[0068] d) CO를 공급하는 단계;

[0069] e) a) 내지 d)의 반응 혼합물을 가열하며, 여기서 a)의 화합물/혼합물이 트리에스테르로 전환되는 것인 단계.

[0070] 공정의 하나의 변형법에서, 처음에 공정 단계 a)에서 화합물 (i)이 충전되고, 또 다른 변형법에서 화합물 (ii)가 충전된다. 공정 단계 c)에서의 알콜은 바람직하게는 산소 이외의 임의의 추가의 헤테로원자를 포함하지 않고, 다중 결합을 함유하지 않으며, 특히 메탄올, 에탄올, ^{n}부탄올, 메틸프로판올, ^{n}펜탄올, ^{이소}펜탄올, 2-메틸부탄올, 3-메틸부탄올, ^{n}헥산올, ^{이소}헥산올, ^{n}헵탄올, ^{이소}헵탄올, ^{n}옥탄올, ^{이소}옥탄올, 2-에틸헥산올, ^{n}노난올, ^{이소}노

난올, ^{n}데칸올, ^{이소}데칸올 및 2-프로필헵탄올로부터 선택된다.

[0071] 메톡시카르보닐화에 의해 트리메틸 에스테르를 제조하는 것이 특히 바람직하며, 이는 후속적으로 본 발명에 따른 트리에스테르 또는 본 발명에 따른 트리에스테르의 혼합물로 에스테르교환된다.

[0072] 알콕시카르보닐화에서, CO는 공정 단계 d)에서 바람직하게는 20 bar 내지 60 bar 범위의 압력까지, 특히 30 bar 내지 50 bar에서 첨가된다. 공정 단계 e)에서의 온도는 바람직하게는 90℃ 내지 130℃의 범위, 특히 100℃ 내지 120℃의 범위이다.

[0073] 알콕시카르보닐화 이후에, 트리에스테르는 바람직하게는 단계 f)에서 정제된다.

[0074] 실험 섹션:

[0075] 산가:

[0076] 산가는 DIN EN ISO 2114에 따라 결정하였다.

[0077] GC 분석:

[0078] GC 분석은 하기 파라미터를 사용하여 실시하였다:

[0079] 모세관 칼럼: 30 m DB5; 0.25 mm ID; 0.25 μm 필름

[0080] 운반 기체: 헬륨

[0081] 칼럼 압력: 80 kPa

[0082] 스플릿: 약 23.8 ml/min

[0083] 오븐 온도 프로그램 (지속기간: 51 min): 50℃ (1 min 동안), 7.5℃/min으로 350℃까지 가열 (30 min 동안 온도 유지)

[0084] 주입기: 350℃

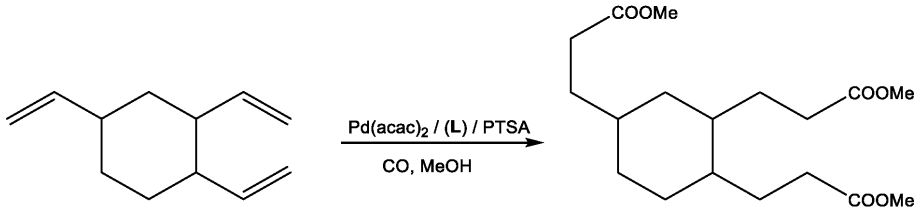
[0085] 검출기 (FID): 400℃

[0086] 주입 부피: 1.0 μl

[0087] 샘플 크로마토그램의 구성요소를 관련 에스테르의 비교 용액을 사용하여 확인하였다. 그 후에 샘플 크로마토그램의 신호를 100 면적%에 대해 표준화하였다. 개별 신호의 면적 비로부터 충분한 근사치로 몰비를 결정하였다.

[0088] 순도는 크로마토그램의 전체 면적에 대한 비율로서, 생성물 신호의 분율을 통해 결정하였다.

[0089] 실시예 0: 트리메틸 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트의 제조



(i) (1)

[0090]

[0091] [$Pd(acac)_2$] (15.2 mg, 0.1 mol%), (L) (상기 화학식 참조, 103 mg, 0.4 mol%) 및 파라톨루엔술폰산 (PTSA, 143 mg, 1.5 mol%)을 아르곤 분위기 하에 100 ml 스틸 오토클레이브에 넣었다. 이어서, 메탄올 (MeOH, 30 ml) 및 트리비닐시클로헥산 (i) (8.1 g, 50 mmol)을 시린지에 의해 주입하였다. 오토클레이브를 CO로 3회 플러싱한 다음에, 40 bar의 CO 압력에서 가압하였다. 반응을 10 h 동안 110℃에서 수행하였다. 이어서, 오토클레이브를 실온으로 냉각시키고, 감압하였다. 목적하는 생성물을 증류 (10^{-3} bar에서 165℃)에 의해 정제하고, ^{1}H-, ^{13}C-NMR 및 HR-MS에 의해 특징화하였다 (15.6 g, 수율 91%, 순도 98%).

[0092] ^{1}H-NMR (300 MHz, C_6D_6) δ = 3.39-3.37 (m, 9H), 2.24-1.86 (m, 7H), 1.48-0.27 (m, 14 H).

[0093] ^{13}C-NMR (75 MHz, C_6D_6) δ = 173.68-173.54 (m), 51.04, 40.60-40.47 (m), 38.24, 38.14, 37.51, 37.07, 36.54, 36.10, 35.52, 35.14, 33.87, 32.70, 32.55, 32.51, 32.38, 32.29, 32.23, 32.08, 31.97, 31.86, 31.76, 31.68, 31.63, 31.43, 30.98, 30.79, 30.75, 29.31, 28.52, 28.47, 28.34, 28.13, 28.11, 27.13, 26.58, 25.12, 20.79, 19.74.

[0094] MS (EI): 311 (13.40), 293 (3.65), 269 (75.76), 237 (60.40), 219 (25.13), 205 (100), 191 (17.62), 177 (14.83), 145 (24.59).

[0095] HR-MS (ESI): 계산치 $C_{18}H_{30}O_6$ $[M + H]^+$: 343.21152, 실측치: 343.21113.

[0096] 실시예 1 - 5: 본 발명에 따른 트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트의 제조

[0097] 침지된 튜브, 온도계 및 응축기가 부착되어 있는 라시히 링 칼럼을 포함하는 증류 장치에서, m_e 양의 트리메틸 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트를 처음에 충전하고, m_a 양의 알콜에 현탁시켰다. 침지된 튜브를 통해 장치에 적어도 1시간 동안 질소 (6 l/h)를 퍼징한 후에, 트리프로피오네이트의 질량을 기준으로 하여 0.15 질량%의 테트라-^{n}부틸 티타네이트 (시그마 알드리치(Sigma Aldrich), 순도 > 97%)를 첨가하였다. 반응이 끝날 때까지 지속되는, 질소 (6 l/h)의 분무 하에, 혼합물을 교반하면서 천천히 가열 비등시켰다. 61 내지 63℃의 상부 온도에서, 메탄올이 생성되었고, 이는 증류 헤드를 통해 연속적으로 반응으로부터 제거되었다. 상부 온도가 68℃를 초과하면, 어떠한 증류물도 제거되지 않았다. 에스테르교환 동안에, m_m 양의 메탄올이 생성되었다 (반응 시간 t). 반응 동안에 매시간 샘플을 수집하였고, 이들을 기체 크로마토그래피에 의해 분석하였다. 0.5 면적% 미만의 모노메틸 에스테르가 GC 분석에서 검출될 수 있으면, 가열 매체를 제거하고, 반응 플라스크의 내용물을 질소의 도입 하에 80℃로 냉각시켰다.

[0098] 가공을 위해, 조 생성물을 클라이젠 어댑터 및 진공 분배기를 갖는 증류 장치로 옮겼다. 감압 (대략 1 mbar) 하에 대략 160℃ 또는 대략 180℃의 저부 온도 (트리부틸 및 트리펜틸 에스테르 대략 160℃, 트리(2-에틸헥실) 에스테르 및 트리(^{이소}노닐) 에스테르 대략 180℃)에서, 초과량의 알콜을 증류시켰고, 후속적으로 혼합물을 다시 질소 분위기 하에 냉각시켰다. 플라스크의 내용물의 산가를 결정하였고, 이어서 질소 분무 (6 l/h) 하에, 내용물을 화학량론적 양의 3배의 염기 (10% 수성 NaOH 용액, 머크(Merck)로부터의 NaOH, 순도 > 99%)와 함께 15 min 동안 80℃에서 교반하였다. 후속적으로, 플라스크 내용물의 질량을 기준으로 하여 2 중량%의 활성탄 (캐보트 노리트 네덜란드 베.파우.(Cabot Norit Nederland B.V.), CAP 슈퍼)을 충전하고, 5분 동안 교반하였다. 잔류하는 휘발성 분획을 다시 한번 진공 하에 대략 160℃ 또는 대략 180℃ (상기 참조)에서 질소 유입의 보조 하에 제거하였으며, 여기서 질소 스트림은 압력이 20 mbar를 초과하지 않도록 조정되었다. GC 분석에 따른 잔류 알콜 함량이 0.025 면적% 미만이면, 생성된 조 생성물을 냉각시키고, 여과지 및 여과 보조제 (펄라이트 유형 D14)의 사전압축 필터 케이크를 갖는 부흐너 깔때기를 통해 감압에 의해 흡인병 안으로 여과하였다.

[0099] m_p 양의 각각의 트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트 (Tc 에스테르)가 표 1에 명시된 순도 (%)로 수득되었다.

[0100] 개별 합성의 특정한 특색:

[0101] 트리(2-에틸헥실) 에스테르, 트리(^{이소}노닐) 에스테르 및 트리(2-프로필헵틸) 에스테르의 제조에서, 에스테르교환 동안 환류를 유지하면서 (240℃의 저부 온도에서) 감압을 단계식으로 적용하였다. 이러한 경우에, 압력이 감소함에 따라 상부 온도가 천천히 강하되었다.

[0102] 표 1: 본 발명에 따른 트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트를 제조하기 위한 세부사항

Ex.	m_e (Tc-에스테르) [g] / [mol]	알콜	m_a (알콜) [g] / [mol]	m_m (MeOH) [g] / [mol]	반응 시간 t [h]	m_p / 수율 / GC에 의한 순도 [g] / [%] / [%]
1*	171 / 0.5	^{n}부탄올	139 / 1.88	48 / 1.5	6	158 / 67 / 98.1
2*	514 / 1.5	^{이소}펜탄올	496 / 5.6	144 / 4.5	3.5	617 / 81 / 98.0
3*	190 / 0.55	2-에틸헥산올	269 / 2.1	53 / 1.65	2.5	275 / 78 / 98.3
4*	190 / 0.55	^{이소}노난올	297 / 2.1	53 / 1.65	2.5	267 / 71 / 98.6
5*	240 / 0.7	2-프로필헵탄올	415 / 2.6	67 / 2.1	8	440 / 87 / 98.1

[0103]

[0104] *본 발명

[0105] $^{n-}$부탄올: 시그마 알드리치, 순도 > 99.4%

[0106] ^{이소}펜탄올: ^{n}펜탄올 (시그마 알드리치, 순도 > 99%) 및 2-메틸부탄올 (시그마 알드리치, 순도 > 99%)의 1:1 몰비 혼합물

[0107] 2-에틸헥산올: 시그마 알드리치, 순도 > 99%

[0108] ^{이소}노난올: 에보닉 퍼포먼스 머티리얼스 게엠베하(Evonik Performance Materials GmbH), 순도 > 99%

[0109] 2-프로필헵탄올: 에보닉 퍼포먼스 머티리얼스 게엠베하, 순도 > 99.5%

[0110] 실시예 6 - 10: 본 발명에 따르지 않는 트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트의 제조

[0111] 침지된 튜브, 온도계 및 물 분리기가 부착되어 있는 응축기를 포함하는 증류 장치에서, m_s 양의 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산 (Ct 산, > 97%)을 처음에 충전하고, m_a 양의 알콜에 현탁시켰다. 침지된 튜브를 통해 장치에 적어도 1시간 동안 질소 (6 l/h)를 퍼징한 후에, 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산의 질량을 기준으로 하여 0.15 질량%의 테트라-^{n}부틸 티타네이트 (시그마 알드리치, 순도 > 97%)를 첨가하였다. 반응이 끝날 때까지 지속되는, 질소 (6 l/h)의 분무 하에, 혼합물을 교반하면서 천천히 가열 비등시켰다. 생성된 반응 물을 물 분리기를 통해 연속적으로 반응으로부터 제거하였다. 연속적인 환류가 더 이상 존재하지 않으면, 시클로헥산을 공비제로서 m_c 양으로 첨가하였다. 에스테르화 동안에, m_w 양의 물이 생성되었다 (반응 시간 t). 반응 물의 이론적인 양에 도달한 후에, 산가의 결정을 위해 샘플을 30분마다 수집하였다. < 0.1 mg KOH/g의 산가가 측정되면, 열원을 제거하고 질소를 도입함으로써 반응 플라스크의 내용물을 80℃로 냉각시켰다.

[0112] 가공을 위해, 조 생성물을 진공 분배기와 함께 클라이젠 어댑터를 포함하는 증류 장치로 옮겼다. 감압 (대략 1 mbar) 하에 대략 160℃ 또는 대략 180℃의 저부 온도 (트리(n-부틸) 에스테르 및 트리(이소펜틸) 에스테르 대략 160℃, 트리(2-에틸헥실) 에스테르, 트리(이소노닐) 에스테르 및 트리(2-프로필헵틸) 에스테르 대략 180℃)에서, 초과량의 알콜을 증류시켰고, 후속적으로 혼합물을 다시 질소 분위기 하에 냉각시켰다. 플라스크의 내용물의 산가를 결정하였고, 이어서 질소 분무 (6 l/h) 하에, 내용물을 화학량론적 양의 3배의 염기 (10% 수성 NaOH 용액, 머크로부터의 NaOH, 순도 > 99%)와 함께 15 min 동안 80℃에서 교반하였다. 후속적으로, 플라스크 내용물의 질량을 기준으로 하여 2 중량%의 활성탄 (캐보트 노리트 네덜란드 베.파우., CAP 슈퍼)을 충전하고, 5분 동안 교반하였다. 잔류하는 휘발성 분획을 다시 한번 진공 하에 대략 160℃ 또는 대략 180℃ (상기 참조)에서 질소 유입의 보조 하에 제거하였으며, 여기서 질소 스트림은 압력이 20 mbar를 초과하지 않도록 조정되었다. GC 분석에 따른 잔류 알콜 함량이 0.025 면적% 미만이면, 생성된 조 생성물을 냉각시키고, 여과지 및 여과 보조제 (펄라이트 유형 D14)의 사전압축 필터 케이크를 갖는 부흐너 깔때기를 통해 감압에 의해 흡인병 안으로 여과하였다.

[0113] m_p 양의 각각의 트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트가 표 2에 명시된 퍼센트 (%) 단위의 순도로 수

득되었다.

[0114] 개별 합성의 특정한 특색:

[0115] 트리(^{n}부틸) 에스테르의 제조: 이 실험에서는, 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산의 질량을 기준으로 하여 0.15 중량%의 황산 (시그마-알드리치, 순도 95-97%)을 테트라-^{n}부틸 티타네이트와 함께 첨가하였다. 추가로, < 1 mg KOH/g의 산가 (< 0.1 mg KOH/g 대신)가 측정되면, 질소를 도입함으로써 반응 플라스크의 내용물을 80℃로 냉각시켰다.

[0116] 트리(^{n}부틸) 에스테르 및 트리(^{이소}펜틸) 에스테르의 제조: 반응을 시작할 때, 상기 기재된 테트라-^{n}부틸 티타네이트 및 각각의 알콜의 양의 절반만을 처음에 충전하고, 나머지 양은 240℃의 저부 온도에 도달하였을 때 첨가하였다.

[0117] 표 2: 본 발명에 따르지 않는 트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산 에스테르 (Ct-에스테르)를 제조하기 위한 세부사항

Ex.	m_s (Ct-산) [g] / [mol]	알콜	m_a (알콜) [g] / [mol]	m_w (H_2O) [g] / [mol]	반응 시간 t / m_c (시클로헥산) [h] / [mL]	수율 /GC에 의한 순도 [g] / [%] / [%R]
6	184 / 0.85	^{n}-부탄올:	217 / 2.9	46 / 2.6	16 / 120	240 / 74 / 99.2
7	432 / 2	^{이소}펜탄올	563 / 7.5	108 / 6	7 / 0	583 / 68 / 99.0
8	184 / 0.85	2-에틸헥산올	382 / 2.9	46 / 2.6	3 / 30	339 / 72 / 99.1
9	184 / 0.85	^{이소}노난올	422 / 2.9	46 / 2.6	2.5 / 50	353 / 70 / 99.5
10	162 / 0.75	2-프로필헵탄올	409 / 2.6	41 / 2.3	2.5 / 25	332 / 69 / 99.4

[0118]

[0119] $^{n-}$부탄올: 시그마 알드리치, 순도 > 99.4%

[0120] ^{이소}펜탄올: ^{n}펜탄올 (시그마 알드리치, 순도 > 99%) 및 2-메틸부탄올 (시그마 알드리치, 순도 > 99%)의 1:1 몰비 혼합물

[0121] 2-에틸헥산올: 시그마 알드리치, 순도 > 99%

[0122] ^{이소}노난올: 에보닉 퍼포먼스 머티리얼스 게엠베하, 순도 > 99%

[0123] 2-프로필헵탄올: 에보닉 퍼포먼스 머티리얼스 게엠베하, 순도 > 99.5

[0124] 실시예 11: 실시예 1 내지 10의 에스테르의 고유 점도

[0125] 점도를 고전적인 쿠에트 회전 점도계가 변형된 것인 스태빙어 점도계 (안톤 파르(Anton Paar)로부터의 SVM3000)에 의해 결정하였다. 에스테르를 개별적으로 지침 매뉴얼에 따라 측정 셀에 기포 없이 주입하고, 20℃에서 측정하였다.

[0126] 에스테르의 고유 점도가 표 3에 열거되어 있다.

[0127] 표 3: 20℃에서의 실시예 1 내지 10의 에스테르의 고유 점도 [mPa · s]

	트리알킬 시클로헥산-1,2,4- 트리프로피오네이트*	트리알킬 시클로헥산-1,2,4- 트리카르복실레이트
n부틸	52.3	47.4
이소펜틸	79.7	69.1
2-에틸헥실	151.8	158.0
이소노닐	168.0	163.5
2-프로필헵틸	217.5	222.9

[0128]

[0129] * 본 발명

[0130] 실시예 12: 플라스티솔의 제조

[0131] 예를 들어, 바닥재를 위한 탑코트 필름의 제조에 사용되는 것과 같은 PVC 플라스티솔을 제조하였다. 플라스티솔 배합물에서의 수치는 각각 질량부이다. 중합체 조성물의 배합물이 표 4에 열거되어 있다.

[0132] 표 4: 플라스티솔 배합물

	phr
PVC (베스톨리트 B 7021 - 울트라; 베스톨리트 제조)	100
실시예 1*, 2*, 3*, 6, 7 또는 8의 트리에스테르 (혼합물)	50
공안정화제로서의 에폭시화된 대두 오일 (드라펙스 39, 갈라타)	3
Ca/Zn을 기재로 하는 열 안정화제 (시약 CLX/759/6PF)	2

[0133]

[0134] phr 단위로 나타낸 수치 (phr = 수지 100부당 부(parts per hundred parts resin))

[0135] 먼저 액체 구성성분을, 이어서 분말상 구성성분을 칭량하여 PE 비커에 넣었다. 혼합물을 비습윤 분말이 더 이상 존재하지 않도록 하는 방식으로 연고 스패튤라를 사용하여 수동으로 교반하였다. 이어서, 혼합 비커를 용해기 교반기의 고정 디바이스에 고정시켰다. 교반기의 스위치를 켠 후에, 속도를 대략 2000 rpm (분당 회전수)으로 천천히 증가시켰다. 그 동안, 플라스티솔을 조심스럽게 탈기시키고, 압력을 20 mbar 미만에서 유지하였다. 플라스티솔이 대략 30℃의 온도에 도달하면, 속도를 대략 350 rpm으로 낮추었다. 이제, 플라스티솔을 이 속도로 20 mbar 미만의 압력에서 9분 동안 탈기시켰다.

[0136] 이로써 플라스티솔이 한정된 에너지 투입으로 균질화되도록 보장하였다. 그 후에, 추가의 연구를 위해 플라스티솔을 바로 기후-제어 캐비닛에서 25.0℃로 평형화시켰다.

[0137] 실시예 13: 증점 거동의 결정

[0138] 실시예 12에서 제조된 플라스티솔의 점도를 피지카 MCR 101 레오미터 (안톤 파르 저머니 게엠베하(Anton Paar Germany GmbH))로, 연관 소프트웨어의 보조 하에 회전 모드 및 CC27 측정 시스템을 사용하여 측정하였다.

[0139] 측정 동안 하기 사항을 제어하였다.

[0140] - 그 동안 측정이 실시되지 않는, 60 s의 기간 동안 100 s^{-1}의 예비-전단,

[0141] - 200 s^{-1}에서 0.1 s^{-1}로의 전단 속도 하향 진행. 30개의 측정 지점이 각각 측정 지점에서의 10초의 지속기간으로 기록되었다.

[0142] 2시간, 24시간 및 7일 동안의 저장 후에 측정을 수행하였다. 측정 사이에 플라스티솔을 25℃에서 저장하였다.

[0143] 1, 10 및 100 s^{-1}의 전단 속도에서의 플라스티솔의 증점 거동을, 2시간 후의 점도 값을 기준으로 한 24시간 후 및 7일 후의 백분율 점도 증가에 의해 결정하였다.

[0144] 표 5: 1 s^{-1}에서의 실시예 12의 플라스티솔의 증점 거동

		점도 [Pa·s]	점도 [Pa·s]	증점 [%]	점도 [Pa·s]	증점 [%]
		2 h 후	24 h 후		7일 후	
트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트	n부틸*	2.53	3.3	30.4	4.77	88.5
	이소펜틸*	2.64	3.15	19.3	3.97	50.4
	2-에틸헥실*	3.15	3.36	6.7	3.66	16.2
트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트	n부틸	6.23	11.2	79.8	26.5	325.4
	이소펜틸	3.62	5.04	39.2	7.63	110.8
	2-에틸헥실	3.92	4.44	13.3	5.28	34.7

[0145]

[0146] * 본 발명에 따른 것

[0147] 표 6: 10 s^{-1}에서의 실시예 12의 플라스티솔의 증점 거동

		점도 [Pa·s]	점도 [Pa·s]	증점 [%]	점도 [Pa·s]	증점 [%]
		2 h 후	24 h 후		7일 후	
트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트	n부틸*	2.28	2.94	28.9	4.11	80.3
	이소펜틸*	2.51	2.99	19.1	3.71	47.8
	2-에틸헥실*	3.26	3.47	6.4	3.76	15.3
트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트	n부틸	5.44	9.42	73.2	20.9	284.2
	이소펜틸	3.32	4.37	31.6	6.36	91.6
	2-에틸헥실	4.05	4.52	11.6	5.27	30.1

[0148]

[0149] * 본 발명에 따른 것

[0150] 표 7: 100 s^{-1}에서의 실시예 12의 플라스티솔의 증점 거동

		점도 [Pa·s]	점도 [Pa·s]	증점 [%]	점도 [Pa·s]	증점 [%]
		2 h 후	24 h 후		7일 후	
트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트	n부틸*	3.11	3.98	28	5.41	74
	이소펜틸*	3.7	4.34	17.3	5.27	42.4
	2-에틸헥실*	5.77	5.92	2.6	6.19	7.3
트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트	n부틸	6.71	10.8	61	21	213
	이소펜틸	4.66	5.88	26.2	8.1	73.8
	2-에틸헥실	6.61	7.09	7.3	7.97	20.6

[0151]

[0152] * 본 발명에 따른 것

[0153] 본 발명에 따른 트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트의 플라스티솔 점도는 비교 에스테르의 플라스티솔 점도보다 낮다. 추가로, 트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트의 시간에 따른 점도의 증가는 비교 에스테르보다 덜 확연하다. 이들 유리한 특성에 의해, 본 발명에 따른 트리에스테르는 점도-강하 첨가제의 첨가 없이도 보다 오랜 정치 후에 사용될 수 있으며, 이는 이들 첨가제의 사용 뿐만 아니라, 또한 그의 사용과 연관된 시간 및 수고를 불필요하게 한다.

[0154] 실시예 14: 필름의 제조

[0155] 실시예 12에서 제조된 플라스티솔을 각각 1 mm 두께의 필름을 제공하도록 가공하였다.

[0156] 이러한 목적을 위해, 먼저 고광택 이형지 (이탈리아 소재의 사피(Sappi) 제조)를 30 x 44 cm의 크기로 잘라내고, 마티스 오븐용 LTSV 코팅 설비의 고정 프레임에 삽입하였다. 후속적으로 고정 프레임을 가이드 프레임 상에 위치시키고, 마티스 오븐 (모델 LTF)을 200℃로 조정하여, 이 온도에 도달하면 프레임을 15초 동안 예열하였다. 후속적으로 나이프 코팅기를 고정 수단에 삽입하고, 예비 실험을 통해 나이프 갭을 겔화가 끝난 후의 필름 두께가 1 mm (+/- 0.05 mm)가 되도록 하는 방식으로 조정하였다. 초과량의 플라스티솔을 포집하기 위해 접착제 스트립을 이형지의 전면 에지에 탑재하였다. 이어서, 플라스티솔을 코팅 나이프의 앞쪽에 적용하고, 고정된 이형지 위로 코팅 나이프에 의한 가이드 프레임의 드로잉 (3 m/min의 속도)에 의해 도포하였다. 이어서, 코팅 나이프를 제거하고, 초과량의 플라스티솔과 함께 접착제 스트립을 제거하였다. 이어서, 고정 프레임을 오븐으로 이동시켰다. 겔화가 일어난 후에 (200℃에서 2분), 프레임을 다시 오븐에서 꺼내고, 냉각시킨 후에, 필름을 이형지로부터 제거하였다.

[0157] 실시예 15: 필름의 질량 손실

[0158] 실시예 14로부터의 배합물당 각각 6개의 덤벨 시편 (DIN 53504에 따른 S2 유형)을 표준 기후 (23℃, 50% 상대 습도) 하에 밤새 컨디셔닝하고, 그 후에 칭량하였다. 후속적으로, 덤벨 시편을 대류-작동식 가열 캐비닛에서 20 mm의 최소 갭을 두고 활성탄으로 충전된 트레이 (28 x 20 x 6 cm) 위로 매달아 80℃에서 저장하였다. 7 또는 14일 후에, 덤벨 시편을 제거하고, 데시케이터에서 밤새 저장하고, 그 후에 칭량하였다. 질량 손실은 각각의 개별 덤벨 시편에 대해 뺄셈에 의해 결정되었다. 배합물당 각각 6개의 개별 측정값의 질량 손실의 평균값이 퍼센트 단위로 표 8에 나타나 있다.

[0159] 표 8: 공기 (80℃) 중에서의 필름의 질량 손실

	트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트*		트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트	
	7 d 후	14 d 후	7 d 후	14 d 후
n부틸	0.8%	0.9%	3.4%	6.1%
이소펜틸	0.7%	0.8%	1.5%	2.4%
2-에틸헥실	0.6%	0.7%	0.8%	0.9%

[0160]

[0161] * 본 발명

[0162] 본 발명에 따른 트리에스테르를 포함하는 필름의 질량 손실은 상응하는 트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트를 포함하는 필름보다 적다.

[0163] 실시예 16: 필름의 유리 전이 온도

[0164] 유리 전이 온도를 안톤 파르로부터의 유형 MCR 302 레오미터를 사용하여 DIN 65583에 따라 DMTA 측정에 의해 결정하였다. 일정한 동적 기계적 조건 (1 Hz, 변형률 0.3%) 하에, 필름의 점탄성 특성을 온도의 함수 (-100℃에서 +50℃까지의 온도 램프)로서 기록하고, 저장 탄성률, 손실 탄성률 및 손실 계수를 결정하였다. 이러한 경우에 손실 탄성률의 최대값이 유리 전이 온도로서 해석된다. 하기 표는 각각의 경우에 이중 결정의 평균값을 제시한다.

[0165] 표 9: ℃ 단위로 나타낸 필름의 유리 전이 온도 T_g

	트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트*	트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트
n부틸	-27	-15
이소펜틸	-28	-18
2-에틸헥실	-37	-24

[0166]

[0167] * 본 발명

[0168] 보다 낮은 유리 전이 온도로부터 분명한 것처럼, 본 발명에 따른 에스테르의 저온 가요성은 명백하게 비교 화합

물과 비교하여 개선된다.

[0169] 실시예 17: 드라이블렌드, 압연 시트 및 압착 플라크의 제조

[0170] 하기 실시예를 위해 필요한 시험 시편을 하기 배합물의 건식 혼합 (드라이블렌드 제조), 캘린더링 (압연) 및 압착에 의해 제조한다:

[0171] 표 10: 드라이블렌드 배합물

[0172]

	phr
PVC (이노빈 271 PC; 이노빈 제조)	100
실시예 3*, 4*, 5*, 8, 9, 10의 트리에스테르 (혼합물), 트리(2-에틸헥실) 트리멜리테이트 또는 트리(이소노닐) 트리멜리테이트	50
백악 충전제 (옴야 BSH)	20
열 안정화제 (바에로판 MC 8890/KA/2/MC)	10

[0173] phr: (phr = 수지 100부당 부(parts per hundred parts resin))

[0174] 트리(2-에틸헥실) 트리멜리테이트: 이스트만 케미칼 캄파니(Eastman Chemical Company), 순도 > 99%

[0175] 트리(이소노닐) 트리멜리테이트: 대만 소재의 유피씨 테크놀로지(UPC Technology), 순도 > 98%

[0176] 드라이블렌드로서 지칭되는 건조 혼합물을 사용하여, 예를 들어, 열가소성 가공 (예를 들어 캘린더링 또는 압출) 후에 케이블 및 와이어 절연재, 호스 또는 바닥 및 루핑 멤브레인을 제조하는 것이 가능하다.

[0177] 드라이블렌드는 브라벤더 플래너터리 혼합기로 제조하였다.

[0178] "Winmix" 소프트웨어를 사용하여 브라벤더 플래너터리 혼합기에서 하기 파라미터를 설정하였다:

[0179] 속도 프로그램: 작동

[0180] 프로파일: 속도 50 rpm; 유지 시간: 9 min;

[0181] (속도의) 상승 시간: 1 min;

[0182] 속도 100 rpm; 유지 시간: 20 min

[0183] 온도: 88℃

[0184] 측정 범위: 2 Nm

[0185] 댐핑: 3

[0186] 1-시간 평형화 기간 후에 혼합 용기 내 온도는 88℃였다. 플래너터리 혼합기의 자체 보정을 수행하고 나서, 분석용 저울 상의 PE 비커로 4배의 양 (표 10의 phr을 기준으로 한 g 단위의 양의 4배)을 미리 칭량해 둔 고체 구성성분 (PVC, 안정화제)을 고체 깔때기 및 브라벤더 혼합 용기에 존재하는 충전 스터브를 통해 혼합 용기에 공급하였다. 프로그램을 시작하고, 분말 혼합물을 교반하여 9분 동안 혼합 용기에서 평형화시킨 후에, 마찬가지로 저울 상의 PE 비커로 4배의 양을 칭량해 둔 액체 구성성분을 액체 깔때기 및 브라벤더 혼합 용기에 존재하는 충전 스터브를 통해 공급하였다. 혼합물을 플래너터리 혼합기에서 추가로 20분 동안 교반하였다. 프로그램이 끝난 후에, 완성된 건조 혼합물 (드라이블렌드)을 제거하였다.

[0187] 이들 드라이블렌드를 사용하여 압연 시트를 제조하였다. 압연 시트는 콜린 W150 AP 캘린더 상에서 제조되었다. 콜린 캘린더는 자동 샘플 터너를 구비하고 있으며, 그의 온도는 추가의 오일 온도조절장치에 의해 제어된다. 콜린 소프트웨어에 의해 제어가 실시되었다.

[0188] 5-스테이지 프로그램을 사용하여 압연 시트를 제조하였다:

스테이지	설명	온도 [°C]	지속기간 [s]	갭 너비 [mm]	속도 [rpm]
1	드라이블렌드의 가소화	165	60	0.2	5
2	갭 크기의 증가	165	30	0.5	20
3	샘플 터너의 작동	165	170	0.5	20
4	압연 시트 최적화	165	30	0.5	25
5	압연 시트 제거	165	60	0.5	7

[0189]

[0190] 롤 온도에 도달하면, 롤 갭을 보정하였다. 측정을 시작하기 위해, 롤 갭은 0.2 mm로 조정되었다. 160 g의 각각의 드라이블렌드를 칭량하여 롤러의 정지 상태에서 롤 갭에 도입하였다. 프로그램을 시작하였다.

[0191] 압착 플라크를 콜린 실험실 압착기로 제조하였다. 사전제작된 압연 시트 (상기 참조)를 사용하여 압착 플라크를 제조하였다. 압연 시트의 측면 에지를 절단기의 보조 하에 제거하고, 이어서 압연 시트를 약 14.5 x 14.5 cm 크기의 조각으로 절단하였다. 두께 1 mm의 압착 플라크를 위해, 각각의 경우에 2개의 압연 시트 조각을 15 x 15 cm 크기의 스테인레스 스틸 압착 프레임에 적층하여 위치시켰다.

[0192] 3-스테이지 프로그램을 사용하여 압착 플라크를 제조하였다:

스테이지	설명	온도 [°C]	압력 [bar]	지속기간 [s]
1	초기 압착	170	5	60
2	압착	170	200	200
3	냉각	40	200	200

[0193]

[0194] 실시예 18: 압착 플라크의 유리 전이 온도

[0195] 유리 전이 온도를 안톤 파르로부터의 유형 MCR 302 레오미터를 사용하여 DIN 65583에 따라 DMTA 측정에 의해 결정하였다. 일정한 동적 기계적 조건 (1 Hz, 변형률 0.3%) 하에, 필름의 점탄성 특성을 온도의 함수 (-100℃에서 +50℃까지의 온도 램프)로서 기록하고, 저장 탄성률, 손실 탄성률 및 손실 계수를 결정하였다. 이러한 경우에 손실 탄성률의 최대값이 유리 전이 온도로서 해석된다. 하기 표는 각각의 경우에 이중 결정의 평균값을 제시한다.

[0196] 표 11: ℃ 단위로 나타낸 압착 플라크의 유리 전이 온도 T_g

	트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트*	트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트	트리알킬 트리멜리테이트
2-에틸헥실	-31	-16	-18
이소노닐	-38	-24	-27
2-프로필헵틸	-57	-35	-

[0197]

[0198] * 본 발명

[0199] 보다 낮은 유리 전이 온도로부터 분명한 것처럼, 본 발명에 따른 에스테르의 저온 가요성은 비교 화합물보다 크다. 우수한 저온 가요성은 특히 야외 적용과 관련된다.

[0200] 실시예 19: 압착 플라크의 질량 손실

[0201] 실시예 17의 압착 플라크로부터, S2 유형의 인장 시편 형태로 배합물당 각각 6개의 시험편을 펀칭하고, 데시케이터에서 밤새 컨디셔닝하고, 그 후에 칭량하였다. 후속적으로, 시험 시편을 대류-작동식 가열 캐비닛에서 20 mm의 최소 갭을 두고 활성탄으로 충전된 트레이 (28 x 20 x 6 cm) 위로 매달아 135℃에서 저장하였다. 14일 후에, 시험 시편을 제거하고, 표준 기후 하에 밤새 저장하고, 그 후에 칭량하였다. 각각의 시험 시편에 대해 결정된 질량의 차이가 질량 손실이다. 배합물당 각각 3개의 개별 측정값의 평균값이 퍼센트 단위로 표 12에 나타나 있다.

[0202] 표 12: 질량% 단위로 나타낸 공기 중에서의 (135℃에서 14일의 저장 후) 압착 플라크의 질량 손실

	트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리프로피오네이트*	트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트	트리알킬 트리멜리테이트
2-에틸헥실	-1.7	-11.5	-7
이소노닐	-1.3	-2.9	-1.8
2-프로필헵틸	-1.7	-2.4	-

[0203]

[0204] * 본 발명

[0205] 본 발명에 따른 트리에스테르를 포함하는 압착 플라크의 질량 손실은 상응하는 트리알킬 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실레이트 또는 상응하는 트리알킬 트리멜리테이트를 포함하는 필름보다 적다.