

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 5월 4일 (04.05.2023)



(10) 국제공개번호

WO 2023/075475 A1

(51) 국제특허분류:

C08K 5/11 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2022/016620

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일:

2022년 10월 27일 (27.10.2022)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0146517 2021년 10월 29일 (29.10.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김현규 (KIM, Hyun Kyu); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김주호 (KIM, Joo Ho); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김은석 (KIM, Eun Suk); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 문정주 (MOON, Jeong Ju); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정석호 (JEONG, Seok Ho); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

(54) Title: ACONITATE-BASED PLASTICIZER COMPOSITION AND RESIN COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 아코니테이트계 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to aconitane characterized by deriving the alkyl group from an isomer mixture of hexyl alcohol, and, when applied to a resin, may exhibit high plasticizing efficiency as well as excellent migration resistance, heat loss, and stress resistance.

(57) 요약서: 본 발명은 아코니테이트로서, 알킬기가 헥실 알코올의 이성질체 혼합물로부터 유래되는 것을 특징으로 하며, 이를 수지에 적용할 경우, 가소화 효율이 높으면서도, 우수한 내이행성, 가열 감량 및 내스트레스성을 구현할 수 있다.



WO 2023/075475 A1

명세서

발명의 명칭: 아코니테이트계 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 동일한 탄소수 내 다양한 구조의 알킬기를 갖는 아코니테이트를 포함하는 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 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.
- [3] 한편, 바닥재, 벽지, 연질 및 경질 시트 등의 플라스틱줄 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.
- [4] 이러한 다양한 사용 영역에서 업종별 요구되는 특성인 인장강도, 신율, 내광성, 이행성, 캘링성 혹은 흡수속도 등에 따라 PVC 수지에 가소제, 충전제, 안정제, 점도저하제, 분산제, 소포제, 발포제 등의 부원료등을 배합하게 된다.
- [5] 일례로, PVC에 적용 가능한 가소제 조성물 중, 가격이 상대적으로 저렴하면서 가장 범용적으로 사용되는 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트(DEHTP)를 적용할 경우, 경도 혹은 줄 점도가 높고 가소제의 흡수 속도가 상대적으로 느리며, 이행성 및 스트레스 이행성도 양호하지 않았다.
- [6] 이에 대한 개선으로 DEHTP를 포함하는 조성물로서, 부탄올과의 트랜스 에스터화 반응의 생성물을 가소제로 적용하는 것을 고려할 수 있으나, 가소화 효율은 개선되는 반면, 가열감량이나 열안정성 등이 열악하고, 기계적 물성이 다소 저하되는 등 물성의 개선이 요구되어 일반적으로 다른 2차 가소제와의 혼용을 통해서 이를 보완하는 방식을 채용하는 것 외에는 현재로써 해결책이 없는 상황이다.
- [7] 그러나, 2차 가소제를 적용하는 경우에는 물성 변화에 대한 예측이 어렵고, 제품 단가가 상승하는 요인으로 작용할 수 있으며, 특정한 경우 이외에는 물성의 개선이 뚜렷하게 나타나지 않으며, 수지와 의 상용성에 문제를 일으키는 등 예상치 못한 문제점이 발생한다는 단점이 있다.
- [8] 또한, 상기 DEHTP 제품의 열악한 이행성과 감량 특성을 개선하기 위해 트리멜리테이트 계열의 제품으로서 트리(2-에틸헥실) 트리멜리테이트나 트리이소노닐 트리멜리테이트와 같은 물질을 적용하는 경우, 이행성이나 감량

특성은 개선되는 반면에, 가소화 효율이 열악해져, 수지에 적절한 가소화 효과를 부여하기 위해서는 상당량 투입하여야 하는 문제가 있고, 이에 비교적 단가가 높은 제품들이라는 점에서, 상용화가 불가능한 실정에 있다.

- [9] 이에, 기존 제품으로써 프탈레이트계 제품의 환경적 이슈를 해결하기 위한 제품 또는 프탈레이트계 제품의 환경 이슈를 개선하기 위한 친환경 제품들의 열악한 물성을 개선한 제품 등의 개발이 요구되는 실정이다.

발명의 상세한 설명

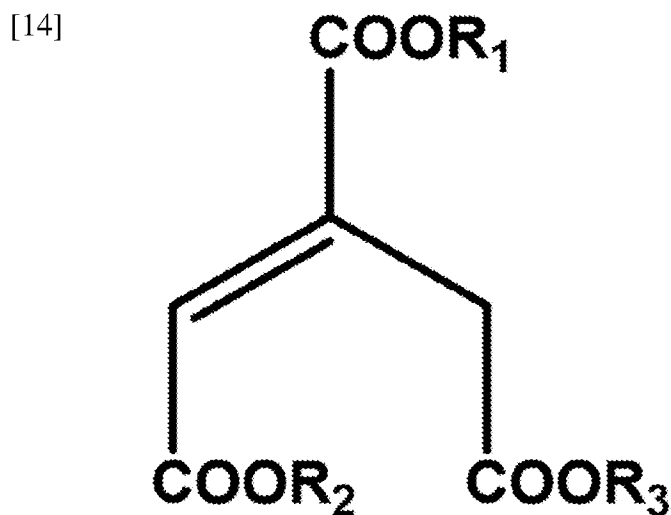
기술적 과제

- [10] 본 발명은 가소제 조성물로, 알킬기가 헥실 알코올의 이성질체 혼합물로부터 유래된 아코니테이트를 포함함으로써, 기존 가소제 대비 기계적 물성과 내스트레스성을 동등 이상의 수준으로 유지함과 동시에, 가소화 효율 및 내이행성을 개선할 수 있는 가소제 조성물을 제공하고자 하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 가소제 조성물 및 상기 가소제 조성물을 포함하는 수지 조성물을 제공한다.
- [12] 구체적으로, (1) 본 발명은 하기 화학식 1의 아코니테이트가 1 이상 포함된 아코니테이트계 조성물을 포함하고, 상기 아코니테이트의 알킬기는 헥실 알코올의 이성질체 혼합물로부터 유래되며, 상기 헥실 알코올의 이성질체 혼합물은 1-헥산올, 1-메틸펜탄올, 2-메틸펜탄올, 3-메틸펜탄올, 4-메틸펜탄올, 1,1-디메틸부탄올, 1,2-디메틸부탄올, 1,3-디메틸부탄올, 2,2-디메틸부탄올, 2,3-디메틸부탄올, 3,3-디메틸부탄올, 1-에틸부탄올, 2-에틸부탄올, 3-에틸부탄올 및 사이클로펜틸 메탄올로 이루어진 군에서 선택된 2 이상을 포함하는 것인 아코니테이트계 가소제 조성물을 제공한다:

- [13] [화학식 1]



- [15] 상기 화학식 1에서,

- [16] R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로, n-헥실기, 분지형 헥실기 또는

사이클로펜틸메틸기이다.

- [17] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 핵실 알코올의 이성질체 혼합물은 분지화도가 2.0 이하인 것인 가소제 조성물을 제공한다.
- [18] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 핵실 알코올의 이성질체 혼합물은 분지화도가 1.5 이하인 것인 가소제 조성물을 제공한다.
- [19] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 핵실 알코올의 이성질체 혼합물은 1-헥산올, 2-메틸펜탄올 및 3-메틸펜탄올을 포함하는 것인 가소제 조성물을 제공한다.
- [20] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 핵실 알코올의 이성질체 혼합물은, 이성질체 혼합물 100 중량부에 대하여, 분지형 알코올이 40 중량부 이상으로 포함되는 것인 가소제 조성물을 제공한다.
- [21] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 핵실 알코올의 이성질체 혼합물은, 이성질체 혼합물 100 중량부에 대하여, 분지형 알코올이 50 내지 95 중량부로 포함되는 것인 가소제 조성물을 제공한다.
- [22] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 상기 핵실 알코올의 이성질체 혼합물은, 이성질체 혼합물 100 중량부에 대하여, 1-헥산올이 40 중량부 이하로 포함되는 것인 가소제 조성물을 제공한다.
- [23] (8) 본 발명은 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 상기 핵실 알코올의 이성질체 혼합물은 1-헥산올, 2-메틸펜탄올, 3-메틸펜탄올 및 사이클로펜틸메탄올을 포함하는 것인 가소제 조성물을 제공한다.
- [24] (9) 본 발명은 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 있어서, 상기 핵실 알코올의 이성질체 혼합물은, 이성질체 혼합물 100 중량부에 대하여, 사이클로펜틸메탄올이 20 중량부 이하로 포함되는 것인 가소제 조성물을 제공한다.
- [25] (10) 본 발명은 수지 100 중량부 및 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 따른 가소제 조성물 5 내지 150 중량부를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.
- [26] (11) 본 발명은 상기 (10)에 있어서, 상기 수지는 스트레이트 염화비닐 중합체, 페이스트 염화비닐 중합체, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체, 폴리케톤, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리락티산, 천연고무 및 합성고무로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인 것인 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [27] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은, 수지 조성물에 사용할 경우, 기존 가소제 대비 기계적 물성과 내스트레스성을 동등 이상의 수준으로 유지 및 개선함과 동시에, 내이행성과 가소화 효율 등의 물성을 개선할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [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] 용어의 정의

[31] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "조성물"이란 용어는, 해당 조성물의 재료로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물뿐만 아니라 해당 조성물을 포함하는 재료들의 혼합물을 포함한다.

[32] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "스트레이트 염화비닐 중합체"란 용어는, 염화비닐 중합체의 종류 중 하나로서, 현탁 중합 또는 벌크 중합 등을 통해 중합된 것을 의미할 수 있고, 수십 내지 수백 마이크로미터 크기를 가지는 다량의 기공이 분포된 다공성 입자의 형태를 갖고 응집성이 없으며 흐름성이 우수한 중합체를 말한다.

[33] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "페이스트 염화비닐 중합체"란 용어는, 염화비닐 중합체의 종류 중 하나로서, 미세현탁 중합, 미세시드 중합, 또는 유화 중합 등을 통해 중합된 것을 의미할 수 있고, 수십 내지 수천 나노미터 크기를 가지는 미세하고 치밀한 공극이 없는 입자로서 응집성을 갖고 흐름성이 열악한 중합체를 말한다.

[34] '포함하는', '가지는'이란 용어 및 이들의 파생어는, 이들이 구체적으로 개시되어 있든지 그렇지 않든지 간에, 임의의 추가의 성분, 단계 혹은 절차의 존재를 배제하도록 의도된 것은 아니다. 어떠한 불확실함도 피하기 위하여, '포함하는'이란 용어의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은, 반대로 기술되지 않는 한, 중합체든지 혹은 그 밖의 다른 것이든지 간에, 임의의 추가의 첨가제, 보조제, 혹은 화합물을 포함할 수 있다. 이와 대조적으로, '로 본질적으로 구성되는'이란 용어는, 조작성에 필수적이지 않은 것을 제외하고, 임의의 기타 성분, 단계 혹은 절차를 임의의 연속하는 설명의 범위로부터 배제한다. '로 구성되는'이란 용어는 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 혹은 절차를 배제한다.

[35]

[36] 측정 방법

[37] 본 명세서에서 조성물 내의 성분들의 함량 분석은 가스 크로마토그래피 측정을 통해 수행하며, Agilent 사의 가스 크로마토그래피 기기(제품명: Agilent 7890 GC, 컬럼: HP-5, 캐리어 가스: 헬륨(flow rate 2.4mL/min), 디텍터: F.I.D, 인젝션 볼륨: 1uL, 초기값: 70°C/4.2min, 종기값: 280°C/7.8min, program rate: 15°C/min)로 분석한다.

[38] 본 명세서에서, '경도(hardness)'는 ASTM D2240을 이용하여, 25°C에서의 쇼어 경도(Shore "A" 및/또는 Shore "D")를 의미하며, 3T 10s의 조건에서 측정하고, 가소화 효율을 평가하는 지표가 될 수 있으며 낮을수록 가소화 효율이 우수함을 의미한다.

[39] 본 명세서에서, '인장강도(tensile strength)'는 ASTM D638 방법에 의하여,

테스트 기기인 U.T.M (제조사; Instron, 모델명; 4466)을 이용하여 크로스헤드 스피드(cross head speed)를 200 mm/min(1T)으로 당긴 후, 시편이 절단되는 지점을 측정하고 하기 수학적 1로 계산한다.

[40] [수학적 1]

[41] 인장 강도(kgf/cm²) = 로드 (load)값(kgf) / 두께(cm) x 폭(cm)

[42] 본 명세서에서 '신율(elongation rate)'은 ASTM D638 방법에 의하여, 상기 U.T.M을 이용하여 크로스헤드 스피드(cross head speed)를 200 mm/min(1T)으로 당긴 후, 시편이 절단되는 지점을 측정한 후, 하기 수학적 2로 계산한다.

[43] [수학적 2]

[44] 신율(%) = 신장 후 길이 / 초기 길이 x 100

[45] 본 명세서에서 '이행 손실(migration loss)'은 KSM-3156에 따라 두께 2 mm 이상의 시험편을 얻고, 시험편 양면에 Glass Plate를 붙인 후 1 kgf/cm² 의 하중을 가한다. 시험편을 열풍 순환식 오븐(80°C)에서 72 시간 동안 방치한 후 꺼내서 상온에서 4 시간 동안 냉각시킨다. 그런 후 시험편의 양면에 부착된 Glass Plate를 제거한 후 Glass Plate와 Specimen Plate를 오븐에 방치하기 전과 후의 중량을 측정하여 이행손실량을 하기 수학적 3에 의하여 계산한다.

[46] [수학적 3]

[47] 이행손실량(%) = {(초기 시편 중량 - 오븐 방치 후 시편 중량) / (초기 시편 중량)} x 100

[48] 본 명세서에서 '가열 감량(volatile loss)'은 시편을 80°C에서 72시간 동안 작업한 후, 시편의 무게를 측정한다.

[49] [수학적 4]

[50] 가열 감량 (중량%) = {(초기 시편 중량 - 작업 후 시편 중량) / (초기 시편 중량)} x 100

[51] 상기 다양한 측정 조건들의 경우, 온도, 회전속도, 시간 등의 세부 조건은 경우에 따라 다소 상이해질 수 있으며, 상이한 경우에는 별도로 그 측정 방법 및 조건을 명시한다.

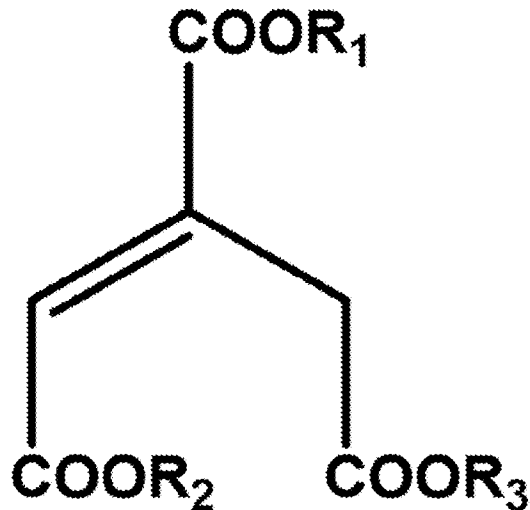
[52]

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

[54] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하기 화학식 1의 아코니테이트가 1 이상 포함된 아코니테이트계 조성물을 포함하고, 상기 아코니테이트의 알킬기는 헥실 알코올의 이성질체 혼합물로부터 유래되며, 상기 헥실 알코올의 이성질체 혼합물은 1-헥산올, 1-메틸펜탄올, 2-메틸펜탄올, 3-메틸펜탄올, 4-메틸펜탄올, 1,1-디메틸부탄올, 1,2-디메틸부탄올, 1,3-디메틸부탄올, 2,2-디메틸부탄올, 2,3-디메틸부탄올, 3,3-디메틸부탄올, 1-에틸부탄올, 2-에틸부탄올, 3-에틸부탄올 및 사이클로펜틸 메탄올로 이루어진 군에서 선택된 2 이상을 포함하는 것인 아코니테이트계 가소제 조성물이 제공된다:

[55] [화학식 1]

[56]



[57] 상기 화학식 1에서,

[58] R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로, n-헥실기, 분지형 헥실기 또는 싸이클로펜틸 메틸기이다.

[59]

[60] 상기 가소제 조성물은 아코니트산 또는 이의 유도체와 헥실 알코올 혼합물 사이의 직접 에스터화 반응이나, 트리알킬 아코니테이트와 헥실 알코올 혼합물 사이의 트랜스 에스터화 반응에 의해 생성되는 생성물일 수 있는데, 이 때 적용되는 헥실 알코올의 혼합물은 서로 다른 구조를 갖는 헥실 알코올의 혼합물, 즉 구조 이성질체의 혼합물일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 헥실 알코올의 이성질체 혼합물은 1-헥산올, 1-메틸펜탄올, 2-메틸펜탄올, 3-메틸펜탄올, 4-메틸펜탄올, 1,1-디메틸부탄올, 1,2-디메틸부탄올, 1,3-디메틸부탄올, 2,2-디메틸부탄올, 2,3-디메틸부탄올, 3,3-디메틸부탄올, 1-에틸부탄올, 2-에틸부탄올, 3-에틸부탄올 및 싸이클로펜틸 메탄올로 이루어진 군에서 선택된 2 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[61] 이러한 헥실 알코올 이성질체 내 포함된 알코올에 따라, 상기 화학식 1의 R_1 내지 R_3 의 알킬기가 정해질 수 있고, 최종 조성물에는 상기 세 개의 알킬기에 헥실 알코올의 이성질체 알킬기들이 각각 3개, 2개 또는 1개가 결합된 다양한 조성물이 포함될 수 있으며, 최종 조성물 내 성분들의 비율은 반응하는 헥실 알코올 혼합물 내 각 구조 이성질체 성분들의 비율에 따라 정해질 수 있다.

[62] 이와 같이, 아코니테이트계 가소제를 적용함에 있어서 탄소수가 6인 알코올을 사용하는 경우에는 탄소수가 6이 미달되는 것 대비 인장강도, 신율 및 가열감량이 크게 개선될 수 있으며, 탄소수가 6을 넘는 경우 대비하여 가소화 효율이 우수할 수 있고, 내이행성, 인장강도 및 신율 역시 우수할 수 있다.

[63]

[64] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물의 헥실 알코올 이성질체 혼합물은 분지화도가 2.0 이하이며, 바람직하게 1.5 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 분지화도는 1.5 이하일 수 있고, 1.3 이하일 수 있으며, 더 바람직하게 1.1 이하,

특히 바람직하게는 1.0 이하일 수 있다. 또한, 0.1 이상일 수 있고, 0.2 이상일 수 있으며, 0.3 이상일 수 있으며, 가장 바람직하게 0.7 이상일 수 있다. 이 헥실 알코올의 이성질체 혼합물의 분지화도는 헥실 알코올로부터 생성된 아코니테이트계 가소제 조성물에도 동일하게 유지될 수 있다. 분지화도가 너무 높으면 물성간 균형이 깨져 제품이 어느 하나 이상의 평가 기준에 미달되는 문제가 발생할 수 있지만, 바람직한 범위로 1.5 이하인 경우에는 기계적 물성뿐만 아니라 이행손실과 가열감량의 개선이 보다 최적화될 수 있고 물성간 균형이 우수할 수 있다.

[65] 여기서 분지화도란 조성물 내 포함된 물질에 결합된 알킬기들이 몇 개의 분지 탄소를 갖는지를 의미하는 것일 수 있고, 해당 물질의 중량비에 따라 그 정도가 결정될 수 있다. 예컨대, 알코올 혼합물에 n-헥실 알코올이 60 중량%, 메틸펜틸 알코올이 30 중량%, 그리고 에틸부틸 알코올이 10 중량% 포함되어 있다고 가정하면, 상기 각 알코올의 분지 탄소수는 각각 0, 1 및 2인 바, 분지화도는 $[(60 \times 0) + (30 \times 1) + (10 \times 2)] / 100$ 으로 계산되어 0.5인 것일 수 있다. 한편, 본 발명의 분지화도를 정의함에 있어서, 사이클로펜틸 메탄올의 경우 분지 탄소수는 0인 것으로 간주한다.

[66]

[67] 상기 헥실 알코올 이성질체 혼합물은 1-헥산올 및 2-메틸펜탄올을 포함하는 것일 수 있다. 이처럼 이성질체 혼합물 내 1-헥산올과 2-메틸펜탄올이 함께 포함되면 물성간 균형을 유지할 수 있고, 가열감량 측면에서 우수한 효과를 얻을 수 있다. 바람직하게는 3-메틸펜탄올을 더 포함할 수 있고, 이 경우 물성간 균형이 매우 우수해지는 장점이 있다.

[68] 상기 2-메틸펜탄올을 포함하는 분지형 헥실 알코올은 이성질체 혼합물 100 중량부 대비 40 중량부 이상 포함될 수 있고, 50 중량부 이상, 60 중량부 이상 포함될 수 있고, 바람직하게 65 중량부 이상, 70 중량부 이상 포함될 수 있다. 최대량으로는 전부 분지형일 수 있으며, 99 중량부 이하, 98 중량부가 포함될 수 있고, 바람직하게 95 중량부 이하, 또는 90 중량부 이하로 포함될 수 있다. 이 범위로 분지형 헥실 알코올이 포함되는 경우에는 기계적 물성 개선을 기대할 수 있다.

[69] 또한, 상기 1-헥산올의 선형 알코올은 이성질체 혼합물 100 중량부 대비 50 중량부 이하로 포함될 수 있고, 40 중량부 이하일 수 있으며, 바람직하게 30 중량부 이하일 수 있다. 상기 1-헥산올은 성분 내 존재하지 않을 수 있으나, 최소 2 중량부 이상 포함될 수 있고, 이 경우 물성간 균형을 유지하면서도 기계적 물성이 개선되는 장점을 취할 수 있다. 선형 알코올은 이론상 우수한 효과를 낼 수 있는 것으로 알려져 있으나, 본 발명에서는 이러한 이론상 결과와 상이한 결과를 얻었고 분지형의 알코올이 포함된 이성질체 혼합물이 적용되는 경우가 보다 더 물성의 균형이 우수함을 확인하였다.

[70] 또, 상기 헥실 알코올의 이성질체 혼합물은 1-헥산올, 2-메틸펜탄올,

3-메틸펜탄올 및 사이클로펜틸 메탄올을 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게 사이클로펜틸 메탄올을 더 포함함으로써, 가소화 효율이나 인장강도를 소폭 개선할 수 있다.

- [71] 이 경우, 상기 사이클로펜틸 메탄올은 이성질체 혼합물 100 중량부 대비 20 중량부 이하일 수 있고, 바람직하게 15 중량부 이하일 수 있으며, 존재하지 않거나, 이에 따른 효과를 얻기 위한 최소량은 2 중량부일 수 있다.
- [72] 구체적으로, 최종 조성물 내에 분지형 알킬기가 전체 알킬 라디칼 중 어느 정도의 비율로 존재하는지, 더 나아가서는 분지형 알킬기 중 특정 분지 알킬 라디칼이 어느 비율로 존재하는지 등의 특징들로 인해서, 가소화 효율과 이행성/감량 특성의 물성에 균형을 맞출 수 있고, 인장강도와 신율과 같은 기계적 물성 및 내스트레스성도 동등 이상의 수준을 유지할 수 있으며, 이는 전술한 헥실 알코올의 이성질체의 성분 및 그 성분비로부터 달성될 수 있다.
- [73] 이를 통해 기존의 프탈레이트계 제품의 환경적인 이슈를 제거하면서도 감량 특성을 더 개선한 제품의 구현이 가능하며, 기존 테레프탈레이트계 제품의 이행성 및 가소화 효율을 현저히 개선할 수 있고, 기존 상용 제품들 대비하여 가열 감량이 개선된 제품의 구현이 가능할 수 있다.
- [74] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물을 제조하는 방법은 당업계에 알려진 방법으로서, 전술한 가소제 조성물을 제조할 수 있는 경우라면 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있다.
- [75] 예를 들면, 아코니트산, 이의 무수물 또는 유도체와 헥실 알코올의 이성질체 혼합물을 직접 에스터화 반응시켜 상기 조성물을 제조할 수 있고, 트리알킬 아코니테이트와 헥실 알코올의 이성질체 혼합물을 트랜스 에스터화 반응시켜 조성물을 제조할 수도 있다.
- [76] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은 상기 에스터화 반응을 적절하게 수행하여 제조된 물질로서, 전술한 조건에 부합하는 것으로 각 계열별 아코니테이트 간 중량비율 등이 바람직하게 맞추어질 수 있는 경우라면, 제조방법에 특별히 제한되는 바는 없다.
- [77] 일례로, 상기 직접 에스터화 반응은, 아코니트산 또는 이의 유도체와 헥실 알코올의 이성질체 혼합물을 투입한 다음 촉매를 첨가하고 질소분위기 하에서 반응시키는 단계; 미반응 원료를 제거하는 단계; 미반응 원료 및 촉매를 중화(또는 비활성화)시키는 단계; 및 불순물을 제거(예컨대, 감압증류 등) 여과하는 단계;로 수행될 수 있다.
- [78] 상기 헥실 알코올의 이성질체 혼합물의 성분 및 성분들의 중량비율은, 전술한 것과 같다. 상기 헥실 알코올의 이성질체 혼합물은, 산 100 몰% 기준으로 200 내지 900 몰%, 200 내지 700 몰%, 200 내지 600 몰%, 250 내지 600 몰%, 혹은 270 내지 600 몰% 범위 내로 사용될 수 있으며, 이 알코올의 함량을 제어하는 것으로써 최종 조성물 내 성분비를 제어할 수 있다.
- [79] 상기 촉매는 일례로, 황산, 염산, 인산, 질산, 파라톨루엔술폰산, 메탄술폰산,

에탄술포산, 프로판술포산, 부탄술포산, 알킬 황산 등의 산 촉매, 유산 알루미늄, 불화리튬, 염화칼륨, 염화세슘, 염화칼슘, 염화철, 인산알루미늄 등의 금속염, 헤테로폴리산 등의 금속 산화물, 천연/합성 제올라이트, 양이온 및 음이온 교환수지, 테트라알킬 티타네이트(tetra alkyl titanate) 및 그 폴리머 등의 유기금속 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 촉매는 테트라알킬 티타네이트를 사용할 수 있다. 바람직하게는 활성 온도가 낮은 산촉매로서 파라톨루엔술포산, 메탄술포산 등이 적절할 수 있다.

[80] 촉매의 사용량은 종류에 따라 상이할 수 있으며, 일례로 균일 촉매의 경우에는 반응물 총 100 중량%에 대하여 0.01 내지 5 중량%, 0.01 내지 3 중량%, 1 내지 5 중량% 혹은 2 내지 4 중량% 범위 내, 그리고 불균일 촉매의 경우에는 반응물 총량의 5 내지 200 중량%, 5 내지 100 중량%, 20 내지 200 중량%, 혹은 20 내지 150 중량% 범위 내일 수 있다.

[81] 이때 상기 반응 온도는 100 내지 280°C, 100 내지 250°C, 혹은 120 내지 230°C 범위 내일 수 있다.

[82]

[83] 다른 일례로, 상기 트랜스 에스터화 반응은 트리알킬 아코니테이트와, 상기 헥실 알코올의 이성질체 혼합물이 반응하는 것일 수 있다. 불순물을 최소화한다는 관점에서, 상기 트리알킬 아코니테이트의 알킬기는 헥실기인 것이 바람직할 수 있고, 이 경우, 상기 트리알킬 아코니테이트의 헥실기가 선형인 경우, 헥실 알코올의 이성질체 혼합물은 분지형 알코올을 포함하거나, 트리알킬 아코니테이트의 헥실기가 분지형인 경우, 헥실 알코올의 이성질체 혼합물은 선형 알코올을 포함하도록 하여, 최종적으로 얻어지는 아코니테이트의 알킬기가 선형 및 분지형을 모두 포함하도록 할 수 있다.

[84] 본 발명에서 사용되는 "트랜스 에스터화 반응"은 하기 반응식 1과 같이 알코올과 에스터가 반응하여 이하 반응식 1에서 나타나듯이 에스터의 R"가 알코올의 R'와 서로 상호 교환되는 반응을 의미한다:

[85] [반응식 1]

[86]



[87] 일반적으로, 상기 트랜스 에스터화 반응이 이루어지면 알킬기가 2종일 경우에는 알코올의 알콕사이드가 에스터 화합물에 존재하는 세 개의 에스터(RCOOR")기의 탄소를 공격할 경우; 에스터 화합물에 존재하는 두 개의 에스터(RCOOR")기의 탄소를 공격할 경우; 에스터 화합물에 존재하는 한 개의 에스터(RCOOR")기의 탄소를 공격할 경우; 반응이 이루어지지 않은 미반응인 경우;와 같이, 네 가지의 경우에 수에 의해서 4 타입의 에스터 조성물이 생성될 수 있다.

- [88] 다만, 본 발명에 따른 가소제 조성물에 포함되는 아코니테이트의 경우, 에스터기 결합 위치에 따라 두 개의 에스터기가 교환되는 경우 및 한 개의 에스터기가 교환되는 경우에 대해서는 각각 3종씩 형성될 수 있으며, 그에 따라 최종 조성물 내에는 최대 8종의 화합물이 혼합되어 있을 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 헥실 알코올의 이성질체 혼합물의 경우 존재하는 알킬기가 2종 이상이므로, 그 종류는 더욱 다양할 수 있다.
- [89] 또한, 상기 트랜스 에스터화 반응은 산-알코올간 에스터화 반응과 비교하여 폐수 문제가 야기되지 않는 장점이 있다.
- [90] 상기 트랜스 에스터화 반응에 의해 제조된 혼합물은 알코올의 첨가량에 따라 상기 혼합물의 조성 비율을 제어할 수 있다. 상기 알코올의 첨가량은 트리알킬 아코니테이트 화합물 100 중량부에 대해 0.1 내지 200 중량부, 구체적으로는 1 내지 150 중량부, 더욱 구체적으로는 5 내지 100 중량부일 수 있다. 참고로, 최종 조성물 내 성분비를 결정하는 것은 상기 직접 에스터화 반응에서와 같이 알코올의 첨가량일 수 있다.
- [91] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 트랜스 에스터화 반응은 120 내지 190°C, 바람직하게는 135 내지 180°C, 더욱 바람직하게는 141 내지 179°C의 반응 온도 하에서 10분 내지 10시간, 바람직하게는 30분 내지 8시간, 더욱 바람직하게는 1 내지 6 시간에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 온도 및 시간 범위 내에서는 최종 가소제 조성물의 성분비를 효율적으로 제어할 수 있다. 이때, 상기 반응 시간은 반응물을 승온 후 반응 온도에 도달한 시점부터 계산될 수 있다.
- [92] 상기 트랜스 에스터화 반응은 산 촉매 또는 금속 촉매 하에서 실시될 수 있고, 이 경우 반응시간이 단축되는 효과가 있다.
- [93] 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.
- [94] 상기 금속 성분은 일례로 주석, 티탄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [95] 또한, 상기 트랜스 에스터화 반응 후 미반응 알코올과 반응 부산물 등을 증류시켜 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 증류는 일례로 상기 알코올과 반응 부산물의 끓는점 차이를 이용하여 따로 분리하는 2단계 증류일 수 있다. 또 다른 일례로, 상기 증류는 혼합증류일 수 있다. 이 경우 에스터계 가소제 조성물을 원하는 조성비로 비교적 안정적으로 확보할 수 있는 효과가 있다. 상기 혼합증류는 미반응 알코올과 반응 부산물을 동시에 증류하는 것을 의미한다.
- [96]
- [97] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 가소제 조성물 및 수지를 포함하는 수지 조성물이 제공된다.
- [98] 상기 수지는 당 분야에 알려져 있는 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면,

스트레이트 염화비닐 중합체, 페이스트 염화비닐 중합체, 에틸렌초산비닐 공중합체, 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체, 폴리케톤, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리락틱산, 천연고무, 합성고무 및 열가소성 엘라스토머로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 혼합물 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [99] 상기 가소제 조성물은 상기 수지 100 중량부를 기준으로 5 내지 150 중량부, 바람직하게 5 내지 130 중량부, 또는 10 내지 120 중량부로 포함될 수 있다.
- [100] 일반적으로, 가소제 조성물이 사용되는 수지는 용융 가공 또는 플라스틱줄 가공을 통해 수지 제품으로 제조될 수 있으며, 용융 가공 수지와 플라스틱줄 가공 수지는 각 중합 방법에 따라 다르게 생산되는 것일 수 있다.
- [101] 예를 들어, 염화비닐 중합체는 용융 가공에 사용되는 경우 현탁 중합 등으로 제조되어 평균 입경이 큰 고체상의 수지 입자가 사용되며 이러한 염화비닐 중합체는 스트레이트 염화비닐 중합체로 불리우며, 플라스틱줄 가공에 사용되는 경우 유화 중합 등으로 제조되어 미세한 수지 입자로서 줄 상태의 수지가 사용되며 이러한 염화비닐 중합체는 페이스트 염화비닐 수지로 불리운다.
- [102] 이 때, 상기 스트레이트 염화비닐 중합체의 경우, 가소제는 중합체 100 중량부 대비 5 내지 80 중량부의 범위 내에서 포함되는 것이 바람직하며, 페이스트 염화비닐 중합체의 경우 중합체 100 중량부 대비 40 내지 120 중량부의 범위 내에서 포함되는 것이 바람직하다.
- [103] 상기 수지 조성물은 충전제를 더 포함할 수 있다. 상기 충전제는 상기 수지 100 중량부를 기준으로 0 내지 300 중량부, 바람직하게는 50 내지 200 중량부, 더욱 바람직하게는 100 내지 200 중량부일 수 있다.
- [104] 상기 충전제는 당 분야에 알려져 있는 충전제를 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.
- [105] 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.
- [106] 상기 안정화제는 예를 들어 칼슘-아연의 복합 스테아린산 염 등의 칼슘-아연계(Ca-Zn계) 안정화제 또는 바륨-아연(Ba-Zn계) 안정화제를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [107] 상기 수지 조성물은 전술한 것과 같이 용융 가공 및 플라스틱줄 가공에 모두 적용될 수 있고, 예를 들어 용융 가공은 카렌더링 가공, 압출 가공, 또는 사출 가공이 적용될 수 있고, 플라스틱줄 가공은 코팅 가공 등이 적용될 수 있다.

[108]

[109] 실시예

[110] 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.

[111]

[112] **실시예 1**

[113] 교반기, 응축기 및 데칸터가 설치된 반응기에 아코니트산 452.7g, 헥실 알코올의 이성질체 혼합물 1035.1g, 및 테트라부틸 티타네이트(TnBT) 1.5g을 투입한 다음, 질소 분위기 하에서 에스터화 반응시켜 반응을 종료하고, 촉매 및 제품을 알칼리 수용액으로 중화하고 미반응 알코올 및 수분을 정제하여 최종적으로 가소제 조성물을 얻었다.

[114] 여기서 사용한 헥실 알코올의 이성질체 혼합물의 알코올 조성은 1-헥산올, 2-메틸펜타올, 3-메틸펜타올 및 사이클로펜틸 메탄올을 10:40:45:5의 중량비로 혼합한 것이다.

[115]

[116] **실시예 2**

[117] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 헥실 알코올의 이성질체 혼합물로 1-헥산올, 2-메틸펜타올 및 3-메틸펜타올이 20:35:45의 중량비로 혼합된 것을 사용하여 가소제 조성물을 얻었다.

[118]

[119] **실시예 3**

[120] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 헥실 알코올의 이성질체 혼합물로 1-헥산올, 2-메틸펜타올, 3-메틸펜타올 및 사이클로펜틸 메탄올이 10:45:30:15의 중량비로 혼합된 것을 사용하여 가소제 조성물을 얻었다.

[121]

[122] **비교예 1**

[123] 디옥틸 프탈레이트 (DOP, LG화학)를 가소제로 사용하였다.

[124]

[125] **비교예 2**

[126] 디이소노닐 프탈레이트 (DINP, LG화학)를 가소제로 사용하였다.

[127]

[128] **비교예 3**

[129] 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트 (GL300, LG화학)를 가소제로 사용하였다.

[130]

[131] **비교예 4**

[132] 상기 실시예 1에서 아코니트산 대신 시트르산 493g을 사용하였다는 점을 제외하고는 동일하게 실시하여 가소제 조성물을 얻었다.

[133]

[134] **비교예 5**

[135] 상기 비교예 5에서 추가로 에스터화 반응 이후, 아세트산 무수물을 투입하고 아세틸화하였다는 점을 제외하고는 동일하게 실시하여 가소제 조성물을 얻었다.

[136]

[137] **비교예 6**

[138] 상기 실시예 1에서 헥실 알코올의 이성질체 혼합물 대신 2-메틸펜탄올 단일 화합물을 1035.1g 사용하였다는 점을 제외하고는 동일하게 실시하여 가소제 조성물을 얻었다.

[139]

[140] **비교예 7**

[141] 상기 실시예 1에서 헥실 알코올의 이성질체 혼합물 대신 n-펜탄올 단일 화합물을 680g 사용하였다는 점을 제외하고는 동일하게 실시하여 가소제 조성물을 얻었다.

[142]

[143] **비교예 8**

[144] 상기 실시예 1에서 헥실 알코올의 이성질체 혼합물 대신 n-헵탄올 단일 화합물을 890g 사용하였다는 점을 제외하고는 동일하게 실시하여 가소제 조성물을 얻었다.

[145]

[146] 상기 실시예 및 비교예에서 사용된 산과 알코올의 종류를 정리하여, 하기 표 1로 나타내었다.

[147] [표1]

	산	알코올(중량부)			
		1-H	2-MP	3-MP	CYP-M
실시예 1	AA	10	40	45	5
실시예 2	AA	20	35	45	0
실시예 3	AA	10	45	30	15
비교예 1	DOP				
비교예 2	DINP				
비교예 3	DOTP				
비교예 4	CA	10	40	45	5
비교예 5	ACA	10	40	45	5
비교예 6	AA	0	100	0	0
비교예 7	AA	n-펜탄올 사용			
비교예 8	AA	n-헵탄올 사용			

[148] AA: 아코니트산

[149] CA: 시트르산

[150] ACA: 아세틸 시트르산

[151] 1-H: 1-헥산올

[152] 2-MP: 2-메틸펜탄올

[153] 3-MP: 3-메틸펜탄올

[154] CYP-M: 사이클로펜틸 메탄올

[155]

[156] **실험예 1: 시트 성능 평가**

[157] 실시예 및 비교예의 가소제를 사용하여, ASTM D638에 따라 다음과 같은 처방 및 제작 조건으로 시편을 제작하였다.

[158] (1) 처방: 스트레이트 염화비닐 중합체(LS100) 100 중량부, 가소제 50 중량부 및 안정제(BZ-153T) 3 중량부

[159] (2) 배합: 98°C에서 700 rpm으로 믹싱

[160] (3) 시편 제작: 롤 밀(Roll mill)로 160°C에서 4 분, 프레스(press)로 180°C에서 2.5분(저압) 및 2분(고압) 작업하여 1T, 2T 및 3T 시트를 제작

[161] (4) 평가 항목

[162] 1) 경도(hardness): ASTM D2240을 이용하여, 25°C에서의 쇼어 경도(Shore "A" 및 "D")를 3T 시편으로 10초 동안 측정하였다. 수치가 작을수록 가소화 효율이 우수한 것으로 평가된다.

- [163] 2) 인장 강도(tensile strength) 및 인장 잔율(tensile strength retention): ASTM D638 방법에 의하여, 테스트 기기인 U.T.M (제조사; Instron, 모델명; 4466)을 이용하여 크로스헤드 스피드(cross head speed)를 200 mm/min으로 당긴 후, 1T 시편이 절단되는 지점을 측정하였다. 인장강도는 다음과 같이 계산하였다:
- [164] 인장 강도(kgf/cm²) = 로드 (load)값(kgf) / 두께(cm) x 폭(cm)
- [165] 인장 잔율은 100°C의 오븐에서 시편을 168 시간 동안 방치한 후, 시편에 잔존하는 인장 강도의 비율을 측정하는 것이며, 측정 방법은 앞서 설명한 인장 강도 측정 방법과 동일하다.
- [166] 3) 신율(tensile elongation) 및 신장 잔율 (tensile elongation retention) 측정: ASTM D638 방법에 의하여, 상기 U.T.M을 이용하여 크로스헤드 스피드(cross head speed)를 200 mm/min으로 당긴 후, 1T 시편이 절단되는 지점을 측정한 후, 신율을 다음과 같이 계산하였다:
- [167] 신율 (%) = 신장 후 길이 / 초기 길이 x 100으로 계산하였다.
- [168] 신장 잔율은 100°C의 오븐에서 시편을 168 시간 동안 방치한 후, 시편에 잔존하는 신율의 비율을 측정하는 것이며, 측정 방법은 앞서 설명한 신율 측정 방법과 동일하다.
- [169] 4) 이행 손실(migration loss) 측정: KSM-3156에 따라 두께 2 mm 이상의 시험편을 얻었고, 1T 시편 양면에 Glass Plate를 붙인 후 1kgf/cm²의 하중을 가하였다. 시편을 열풍 순환식 오븐(80°C)에서 72 시간 동안 방치한 후 꺼내서 상온에서 4 시간 동안 냉각시켰다. 그런 후 시험편의 양면에 부착된 Glass Plate를 제거한 후 Glass Plate와 Specimen Plate를 오븐에 방치하기 전과 후의 중량을 측정하여 이행손실량을 아래와 같은 식에 의하여 계산하였다.
- [170] 이행손실량(%) = {(상온에서의 시험편의 초기 중량 - 오븐 방치후 시험편의 중량) / 상온에서의 시험편의 초기 중량} x 100
- [171] 5) 가열 감량(volatile loss) 측정: 상기 제작된 시편을 80°C에서 72시간 동안 작업한 후, 시편의 무게를 측정하였다.
- [172] 가열 감량 (중량%) = 초기 시편 무게 - (80°C, 72시간 작업 후 시편 무게) / 초기 시편 무게 x 100으로 계산하였다.
- [173] 6) 스트레스 테스트(내스트레스성): 두께 2 mm인 시편을 구부린 상태로 23°C에서 168 시간 동안 방치한 후, 이행 정도(배어나오는 정도)를 관찰하고, 그 결과를 수치로 기재하였으며, 0에 가까울 수록 우수한 특성을 나타내었다.
- [174] 7) 흡수속도 평가: 가소제와 수지 조성물의 배합 과정에서 믹서의 토크가 안정화되는 상태가 될 때까지의 시간을 측정하여 평가하였다.
- [175]
- [176] **(5) 평가 결과**
- [177] 상기 항목의 평가 결과를 하기 표 2 및 3에 나타내었다.

[178] [표2]

	가소화 효율		인장 특성		신장 특성	
	Shore A	Shore D	인장강도 (kgf/cm ²)	인장 잔율 (%)	신율 (%)	신장 잔율 (%)
실시예 1	87.0	39.7	223.4	111.4	333.7	87.8
실시예 2	87.2	39.9	224.8	108.4	340.2	93.4
실시예 3	87.1	39.9	230.4	113.5	338.4	92.5
비교예 1	86.3	39.3	211.6	116.4	313.2	78.2
비교예 2	88.0	41.3	223.0	102.5	330.0	90.6
비교예 3	89.7	42.5	235.5	101.5	343.6	91.8
비교예 4	86.8	39.5	204.5	105.6	311.5	89.4
비교예 5	90.2	43.9	235.8	101.4	311.4	91.0
비교예 6	86.1	38.0	204.5	101.2	315.4	90.0
비교예 7	86.5	38.2	206.7	92.3	280.6	70.8
비교예 8	89.0	42.1	218.7	95.6	312.0	93.2

[179] [표3]

	이행손실 (%)	가열감량 (%)	내스트레스성			흡수속도 (mm:ss)
			1일	3일	5일	
실시예 1	2.05	1.59	0.5	0.5	0	6:40
실시예 2	1.75	1.50	0.5	0.5	0	6:30
실시예 3	1.65	1.42	0.5	0.5	0	6:20
비교예 1	1.48	1.81	0	0	0	5:56
비교예 2	2.03	0.83	0	0.5	0	7:06
비교예 3	6.16	0.91	1.5	3	3	8:08
비교예 4	1.64	1.38	0.5	0.5	0.5	6:15
비교예 5	3.28	0.96	0.5	1	1	7:50
비교예 6	2.07	1.32	0.5	0.5	0	6:45
비교예 7	1.45	6.00	0.5	1	1	5:20
비교예 8	3.87	1.45	2	2	3	7:50

[180] 상기 표 2 및 3를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물을

적용한 실시예 1 내지 3의 경우, 기존에 대표적인 프탈레이트계 가소제로 알려진 비교예 1 대비 유사한 가소화 효율, 이행성 및 가열 감량을 나타내었으며, 인장강도 및 신율 측면에서는 오히려 개선된 점을 나타내었다. 또한, 또 다른 프탈레이트계 가소제인 비교예 2 대비하여서는 이행성 및 기계적 물성 측면에서는 유사한 결과를 나타내었으며, 가소화 효율 및 흡수속도 측면에서 개선된 결과를 나타내었다. 본 발명의 아코니테이트계 가소제는 기존의 프탈레이트계 가소제와는 달리 친환경적이라는 점을 고려하면, 상기 결과로부터 본 발명의 아코니테이트계 가소제가 기존의 프탈레이트계 가소제 제품을 충분히 대체하여 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.

[181] 또한, 상기 비교예 1 및 2의 프탈레이트계 가소제를 대체하기 위한 것으로 시판중인 테레프탈레이트계 가소제 제품인 비교예 3의 경우, 이행 손실 및 내스트레스성이 본 발명의 실시예 대비 크게 열위하였으며, 가소화 효율과 흡수 속도 측면에서도 열위하였다.

[182] 한편, 비교예 4 및 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3과 동일하게 헥실 알코올의 이성질체 혼합물을 적용하되, 아코니트산이 아닌 시트르산 또는 아세틸 시트르산을 적용한 것인데, 시트르산을 사용한 비교예 4의 경우, 인장 특성과 신장 특성 모두 실시예 대비 열위하였고, 시트르산을 사용하고 추가로 아세틸화한 비교예 5의 경우에는 가소화 효율, 신장 특성, 이행성, 내스트레스성 및 흡수 속도 측면에서 실시예 대비 열위하였다. 즉, 이로부터 본 발명의 개선된 물성은 카복실산으로 아코니트산을 적용할 경우에만 달성될 수 있는 것임을 확인하였다.

[183] 또한, 비교예 6은 본 발명에서 사용된 헥실 알코올의 이성질체 혼합물 대신 단일한 2-메틸펜탄올을 사용한 것으로, 실시예 대비 인장강도 및 신율 측면이 열위하였다. 이로부터 단일한 알코올이 아닌 헥실 알코올의 이성질체 혼합물을 적용할 경우, 기계적 물성 측면에서의 효과 개선을 달성할 수 있음을 확인하였다.

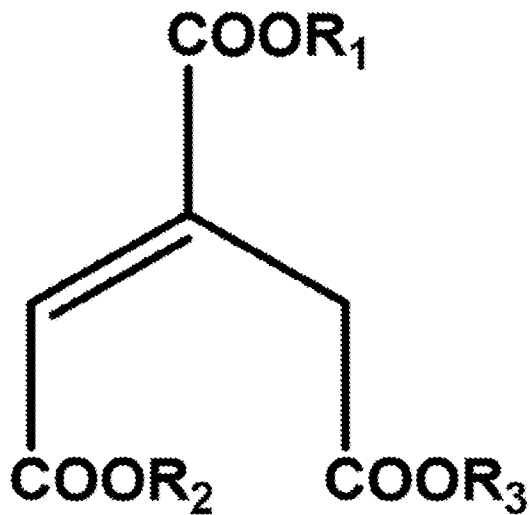
[184] 마지막으로, 본 발명에서 사용된 헥실 알코올의 이성질체 혼합물 대신 탄소수 5의 알코올을 사용한 비교예 7의 경우, 실시예 대비 인장 특성 및 신장 특성이 크게 열위하였고, 가열감량이나 내스트레스성 측면에서도 실시예 대비 크게 열위하였다. 탄소수 7의 알코올을 사용한 비교예 8의 경우에는 가소화 효율이 실시예 대비 떨어졌으며, 마찬가지로 인장 특성 및 신장 특성 측면에서 실시예 대비 열위하였고, 이행성과 내스트레스성, 흡수 속도 모두 실시예 대비 열위하였다.

[185] 이를 통해서, 본 발명의 실시예와 같이 아코니트산과 헥실 알코올의 이성질체 혼합물의 에스터화 반응물을 가소제로 적용할 경우, 기존 제품을 충분히 대체할 수 있으면서도, 우수한 성능을 나타내는 가소제를 구현할 수 있으며, 특히 아코니트산과 헥실 알코올의 이성질체 혼합물이라는 산 및 알코올을 선택하여 적용함으로써 여러 물성 사이의 균형이 우수하면서도, 각 물성 역시 전반적으로

우수한 가소제 조성물을 제공할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1의 아코니테이트가 1 이상 포함된 아코니테이트계 조성물을 포함하고,
 상기 아코니테이트의 알킬기는 헥실 알코올의 이성질체 혼합물로부터 유래되며,
 상기 헥실 알코올의 이성질체 혼합물은 1-헥산올, 1-메틸펜탄올, 2-메틸펜탄올, 3-메틸펜탄올, 4-메틸펜탄올, 1,1-디메틸부탄올, 1,2-디메틸부탄올, 1,3-디메틸부탄올, 2,2-디메틸부탄올, 2,3-디메틸부탄올, 3,3-디메틸부탄올, 1-에틸부탄올, 2-에틸부탄올, 3-에틸부탄올 및 사이클로펜틸 메탄올로 이루어진 군에서 선택된 2 이상을 포함하는 것인 아코니테이트계 가소제 조성물:
 [화학식 1]



- 상기 화학식 1에서,
 R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로, n-헥실기, 분지형 헥실기 또는 사이클로펜틸메틸기이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 헥실 알코올의 이성질체 혼합물은 분지화도가 2.0 이하인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
 상기 헥실 알코올의 이성질체 혼합물은 분지화도가 1.5 이하인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 헥실 알코올의 이성질체 혼합물은 1-헥산올, 2-메틸펜탄올 및 3-메틸펜탄올을 포함하는 것인 가소제 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 헥실 알코올의 이성질체 혼합물은, 이성질체 혼합물 100 중량부에

대하여, 분지형 알코올이 40 중량부 이상으로 포함되는 것인 가소제 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 핵실 알코올의 이성질체 혼합물은, 이성질체 혼합물 100 중량부에 대하여, 분지형 알코올이 50 내지 95 중량부로 포함되는 것인 가소제 조성물.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 핵실 알코올의 이성질체 혼합물은, 이성질체 혼합물 100 중량부에 대하여, 1-헥산올이 40 중량부 이하로 포함되는 것인 가소제 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 핵실 알코올의 이성질체 혼합물은 1-헥산올, 2-메틸펜탄올, 3-메틸펜탄올 및 사이클로펜틸 메탄올을 포함하는 것인 가소제 조성물.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 핵실 알코올의 이성질체 혼합물은, 이성질체 혼합물 100 중량부에 대하여, 사이클로펜틸 메탄올이 20 중량부 이하로 포함되는 것인 가소제 조성물.

[청구항 10] 수지 100 중량부; 및 제1항의 가소제 조성물 5 내지 150 중량부;를 포함하는 수지 조성물.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 수지는 스트레이트 염화비닐 중합체, 페이스트 염화비닐 중합체, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체, 폴리케톤, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리락틱산, 천연고무 및 합성고무로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인 것인 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/016620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08K 5/11(2006.01)i; C08K 5/00(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K 5/11(2006.01); C07C 69/76(2006.01); C08F 214/06(2006.01); C08K 5/00(2006.01); C08K 5/12(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal), STN (registry, caplus), Google & keywords: 가소제(plasticizer), 아코니테이트(aconitate), 헥실 알코올(hexyl alcohol), 분지화도(degree of branching), 수지(resin)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MAGNE, F. C. et al. Plasticizers from Aconitic and Tricarballic Acids. Industrial & Engineering Chemistry. 1953, vol. 45, no. 7, pp. 1546-1547. See section DISCUSSION OF RESULTS; and table 1.	1-11
Y	KR 10-2021-0014597 A (LG CHEM, LTD.) 09 February 2021 (2021-02-09) See abstract; and claims 1-10.	1-11
A	US 2742495 A1 (NAWIASKY, P. et al.) 17 April 1956 (1956-04-17) See entire document.	1-11
A	WO 2007-038489 A2 (VERTELLUS PERFORMANCE MATERIALS, INC.) 05 April 2007 (2007-04-05) See entire document.	1-11
A	WO 2016-086977 A1 (AMRIL AG) 09 June 2016 (2016-06-09) See entire document.	1-11
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 February 2023		Date of mailing of the international search report 03 February 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/016620

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0014597	A	09 February 2021	BR	112021023388	A2	04 January 2022
				CN	113785010	A	10 December 2021
				CN	113785010	B	20 December 2022
				EP	4006091	A1	01 June 2022
				EP	4006091	A4	07 September 2022
				JP	2022-529284	A	20 June 2022
				TW	202116722	A	01 May 2021
				US	2022-0195143	A1	23 June 2022
				WO	2021-020878	A1	04 February 2021
US	2742495	A1	17 April 1956	None			
WO	2007-038489	A2	05 April 2007	US	2007-0072988	A1	29 March 2007
				WO	2007-038489	A3	04 October 2007
WO	2016-086977	A1	09 June 2016	CN	107250098	A	13 October 2017
				EP	3227261	A1	11 October 2017
				EP	3227261	B1	03 July 2019
				JP	2017-537895	A	21 December 2017
				US	2017-0313851	A1	02 November 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08K 5/11(2006.01)i; C08K 5/00(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08K 5/11(2006.01); C07C 69/76(2006.01); C08F 214/06(2006.01); C08K 5/00(2006.01); C08K 5/12(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(registry, caplus), 구글 & 키워드: 가소제(plasticizer), 아코니테이트(aconitate), 헥실 알코올(hexyl alcohol), 분지화도(degree of branching), 수지(resin)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	MAGNE, F. C. 등, "Plasticizers from Aconitic and Tricarballic Acids", Industrial & Engineering Chemistry, 1953, 45권, 7호, 페이지 1546-1547 섹션 DISCUSSION OF RESULTS; 표 1	1-11
Y	KR 10-2021-0014597 A (주식회사 엔지화학) 2021.02.09 요약; 청구항 1-10	1-11
A	US 2742495 A1 (NAWIASKY, P. 등) 1956.04.17 전문	1-11
A	WO 2007-038489 A2 (VERTELLUS PERFORMANCE MATERIALS, INC.) 2007.04.05 전문	1-11
A	WO 2016-086977 A1 (AMRIL AG) 2016.06.09 전문	1-11
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년02월02일(02.02.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년02월03일(03.02.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0014597 A	2021/02/09	BR 112021023388 A2	2022/01/04
		CN 113785010 A	2021/12/10
		CN 113785010 B	2022/12/20
		EP 4006091 A1	2022/06/01
		EP 4006091 A4	2022/09/07
		JP 2022-529284 A	2022/06/20
		TW 202116722 A	2021/05/01
		US 2022-0195143 A1	2022/06/23
		WO 2021-020878 A1	2021/02/04
US 2742495 A1	1956/04/17	없음	
WO 2007-038489 A2	2007/04/05	US 2007-0072988 A1	2007/03/29
		WO 2007-038489 A3	2007/10/04
WO 2016-086977 A1	2016/06/09	CN 107250098 A	2017/10/13
		EP 3227261 A1	2017/10/11
		EP 3227261 B1	2019/07/03
		JP 2017-537895 A	2017/12/21
		US 2017-0313851 A1	2017/11/02