



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0003226
(43) 공개일자 2015년01월08일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08K 5/10</i> (2006.01) <i>C08K 5/1535</i> (2006.01)
 <i>C08L 27/06</i> (2006.01) <i>C08J 3/20</i> (2006.01)
 <i>C08J 3/18</i> (2006.01) <i>B29B 7/88</i> (2006.01)
 <i>B29C 41/00</i> (2006.01) <i>C07D 493/04</i> (2006.01)
 <i>C07C 69/74</i> (2006.01) <i>C07C 69/75</i> (2006.01)
 <i>C07C 69/80</i> (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7030324
 (22) 출원일자(국제) 2013년05월02일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년10월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/FR2013/050967
 (87) 국제공개번호 WO 2013/164545
 국제공개일자 2013년11월07일
 (30) 우선권주장
 1254086 2012년05월03일 프랑스(FR)</p> | <p>(71) 출원인
 로제뜨프레르
 프랑스공화국레스트렘62136
 (72) 발명자
 페롱, 티에리
 프랑스 에프-62232 푸퀴에르 레 베툼 뤼 폴 비노
 4
 소보신스키, 모니끄
 프랑스 에프-62136 라 쿠뛰르 뤼 데 클라보 1204
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 양영준, 김영</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **물질량이 낮은 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨의 에스테르에 기반한 겔화 촉진제를 포함하는 가소제 조성물**

(57) 요약

본 발명은 (A) 및 (B)의 전체 질량에 대해, 255 g.mol^{-1} 내지 345 g.mol^{-1} 에서 변하는 물질량을 가지고 이소소르비드, 이소만니드 및 이소이디드의 모노에스테르 및 디에스테르 중에서 선택되는 적어도 하나의 1,4 : 3,6-디안하이드로헥시톨 (A)의 에스테르 0.1질량% 내지 99질량%; 및 345 g.mol^{-1} 초과와 물질량을 가지고 1,4 : 3,6-디안하이드로헥시톨의 에스테르, 사이클로헥산 폴리카복실산의 에스테르, 프탈산의 에스테르 및 글리세롤 에스테르 중에서 선택되는 적어도 하나의 화합물 (B) 1질량% 내지 99.9질량%를 포함하는, 폴리머를 빠르게 가소화할 수 있는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 구성성분 (A) 및 (B)를 사용하여 가소화된 물체를 생성하기 위한 방법 뿐만 아니라 폴리머 겔화 촉진제로서 에스테르 화합물 (A)의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

위야르, 헤르베

프랑스 에프-62149 퀴시 뒤 장 조레 91

브라이차이텔, 보리스

독일 67165 발트제 괴테스트라쎄 72

바그네르, 요헨

독일 66957 루페르츠바일레르 암 호헨 부쉬 16

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 및 (B)의 전체 중량에 대해:

- 이소소르비드, 이소만니드 및 이소이디드 모노에스테르 및 디에스테르로부터 선택되는 적어도 하나의 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 에스테르 (A) 0.1중량% 내지 99중량%(이의 물질량은 255 g.mol^{-1} 내지 345 g.mol^{-1} 의 범위임);
- 이소소르비드, 이소만니드 및 이소이디드 모노에스테르 및 디에스테르로부터 선택되는 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 에스테르(이의 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 에스테르기는 1 개 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 기, 바람직하게는 6개 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 기임);
- 사이클로헥산폴리카복실산의 에스테르;
- 프탈산의 에스테르;
- 글리세롤 에스테르로부터 선택되는
- 적어도 하나의 화합물 (B) 1중량% 내지 99.9중량%(이의 물질량은 345 g.mol^{-1} , 초과임)

를 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 에스테르 (A)의 에스테르기는 2개 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 기인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 에스테르 (A)의 기는 알킬기인 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 에스테르 (A)는 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디프로피오네이트, 1,4:3,6-디안하이드로-헥시톨 디부티레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디이소부티레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디이소발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디헥사노에이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 프로피오네이트 부티레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 프로피오네이트 이소부티레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 프로피오네이트 발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 프로피오네이트 이소발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 프로피오네이트 헥사노에이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 부티레이트 이소부티레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 부티레이트 발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 부티레이트 이소발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 부티레이트 헥사노에이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 이소부티레이트 발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 이소부티레이트 이소발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 이소부티레이트 헥사노에이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 발레레이트 헥사노에이트 및 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 이소발레레이트 헥사노에이트로부터 선택되는 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 에스테르 (A)는 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디발레레이트 또는 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디헥사노에이트인 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 에스테르 (A)는 이소소르비드 에스테르인 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 화합물 (B)는 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디에스테르 또는 사이클로헥산 폴리카복실산의 에스테르인 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 화합물 (B)는 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디에스테르, 바람직하게는 이소소르비드 디에스테르인 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, (A)의 양은 (A) 및 (B)의 전체 중량의 0.5% 내지 50%, 유리하게는 1% 내지 25%, 바람직하게는 2% 내지 20%, 예를 들어 4% 내지 19%의 범위에 있는 조성물.

청구항 10

폴리머 분말 및 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 조성물의 배합물을 포함하는 폴리머 페이스트.

청구항 11

폴리머를 가소화하기 위한 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 조성물의 용도.

청구항 12

제10항에 있어서, 폴리머는 폴리비닐 클로라이드와 같은 비닐 폴리머, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 셀룰로스 폴리머, 녹말, 아크릴 폴리머, 폴리아세테이트 및 폴리아미드 또는 이들 폴리머의 배합물로부터 선택되거나, 바람직하게는 폴리비닐 클로라이드인 페이스트.

청구항 13

제11항에 있어서, 폴리머는 폴리비닐 클로라이드와 같은 비닐 폴리머, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 셀룰로스 폴리머, 녹말, 아크릴 폴리머, 폴리아세테이트 및 폴리아미드 또는 이들 폴리머의 배합물로부터 선택되거나, 바람직하게는 폴리비닐 클로라이드인 용도.

청구항 14

가소화된 폴리머 조성물에 기반한 물체의 제조방법으로서, 가소화된 폴리머 조성물은 폴리머 (C) 및 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 구성성분 (A) 및 (B)를 포함하되, 상기 방법은

- 에스테르 (A), 화합물 (B) 및 폴리머 (C)를 선택하는 단계;
- 구성성분 (A), (B) 및 (C)를 믹서 시스템에 도입하는 단계((A) 및 (B)의 양은 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 비율로 도입됨);
- 구성성분 (A), (B) 및 (C)를 혼합하는 단계;
- 이 배합물을 가열하는 단계;
- 배합물을 물체의 형태로 형상화하는 단계;
- 최종적으로, 가소화된 폴리머 조성물을 포함하는 상기 물체를 회수하는 단계를 포함하되;

구성성분 (A), (B) 및 (C)를 믹서 내로 도입하는 단계는 별개로 또는 구성성분의 배합물을 통해, 그리고 동시에 또는 순차적으로 수행될 수 있고;

혼합 및 가열 단계는 동시에 또는 순차적으로 수행될 수 있는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 혼합 단계는 열기계적 배합 단계이고, 이의 믹서 시스템은 바람직하게는 니더, 버스 믹서(Buss mixer), 오픈밀 및 압출기로부터 선택되는 열가소성 수지용 믹서인 방법.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 형상화 단계는 캘린더링 단계인 방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

- 구성성분 (A), (B) 및 (C)의 혼합 단계는 폴리머 페이스트를 형성하기 위해 수행되고;
- 형상화 단계는 미리 형성되는 물체를 형성하기 위해 이 폴리머 페이스트를 코팅, 디핑, 슬러싱 또는 회전성형하는 단계이며;
- 가열 단계는 물체를 형성하기 위해 형상화 단계 동안 또는 형상화 단계 후에 일어날 수 있는 상기 미리 형성된 물체의 경화 단계인 것을 특징으로 하는 물체의 제조방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 형상화 단계는 지지체 상의 코팅 단계이고, 가열 단계는 코팅 단계 후 일어나는 경화 단계인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제14항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머는 폴리비닐 클로라이드와 같은 비닐 폴리머, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 셀룰로스 폴리머, 녹말, 아크릴 폴리머, 폴리아세테이트 및 폴리아미드 및 이들 폴리머의 배합물로부터 선택되거나, 바람직하게는 폴리비닐 클로라이드인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 20

제14항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 및 (B)의 합이 폴리머 (C)의 100중량부 당 1중량부 내지 900중량부, 바람직하게는 (A) 및 (B)가 10중량부 내지 120중량부의 범위에 있도록 하는 중량 비율로 구성성분 (A), (B) 및 (C)가 믹서 시스템 내에 도입되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

1,4:3,6-디안하이드록시톨 에스테르 (A)의 폴리머 겔화 촉진제로서의 용도로서, 이의 물질량은 255 g.mol^{-1} 내지 345 g.mol^{-1} 의 범위에 있고, 이소소르비드, 이소만니드 및 이소이디드 모노에스테르 및 디에스테르로부터 선택되는 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명의 주제는 적어도 하나의 1,4:3,6-디안하이드록시톨 에스테르 및 가소제 역할을 하는 제2 화합물을 포함하는, 용도가 폴리머용 가소제인 조성물이다. 본 발명의 다른 양태는 폴리머 겔화의 촉진제로서의 이러한 1,4:3,6-디안하이드록시톨 에스테르의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 합성 폴리머의 사용은 그것의 다양한 이점에 기인하여 지난 세기 이래로 수많은 적용분야에서 확산되게 되었다.

[0003] 그러나, 이들 폴리머는 특히 일부 용도에 대해 불충분할 수 있는 기계적 특성과 같은 단점을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 이들 폴리머는 주위 온도에서 파단 시 매우 낮은 연신율을 나타낼 수 있거나 또는 내충격성이 매우 없을 수 있다.

[0004] 더 나아가, 용융 단계에서, 특히 코팅 유형의 전환 방법에서 혹은 또한 캘린더링에서 이들 폴리머를 사용할 수 있기 위해서 이들 폴리머의 거동을 개질시킬 필요가 있을 수 있다. 다시 말해서, 폴리머가 그것의 용점 혹은 또한 그것의 겔화 온도를 초과할 필요가 있고, 따라서 폴리머는 이러한 겔화된 상태에서 정확하게 전환될 수 있기 위해 형상화 방법에 적합한 점성도를 나타낼 필요가 있다.

[0005] 더 다양한 적용분야에서 그것들을 사용할 수 있기 위해서, 예를 들어 그것들에 더 큰 가요성 또는 더 큰 내충격성을 제공하거나 혹은 또한 더 연질의 외관을 가질 수 있도록 하기 위해서, 또한 이들 폴리머의 특성을 개질시

킬 필요가 있다.

- [0006] 이를 위해, 이들 폴리머는 "가소제"와 배합될 수 있다.
- [0007] "가소제"는 그것이 충분한 양으로 폴리머와 배합될 때, 상기 폴리머의 유리 전이 온도를 감소시키는 역할을 하는 임의의 생성물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0008] 폴리머의 유리 전이 온도를 감소시킴으로써, 폴리머의 가요성은 증가되고, 이러한 가소화된 폴리머의 기계적 특성은 개질된다. 따라서, 폴리머 조성물에 가소제를 첨가함으로써, 영률에서의 감소, 파단 응력에서의 감소 및/또는 파단 시 변형률에서의 증가가 일반적으로 관찰된다.
- [0009] 그 다음에 폴리머의 이러한 개질 특성은 폴리머가 더 다양한 적용분야에서, 예를 들어 가요성 시트 또는 필름에서 사용될 수 있게 한다.
- [0010] 플라스틱의 가공 처리 동안, 가소제는 일반적으로 폴리머와 배합되는데, 이는 폴리머의 연화 온도가 감소될 수 있게 한다.
- [0011] 이러한 혼합은 상이한 가공 처리에 의해 수행될 수 있다.
- [0012] 폴리비닐 클로라이드(PVC)의 경우에, 예를 들어 폴리머는 열가소성 물질의 전환을 위한 다양한 기술에 의해 그리고 특히 압출에 의해, 캘린더링에 의해 혹은 또한 플라스틱을 유형의 방법을 통한 코팅에 의해 물체로 전환될 수 있다.
- [0013] 이러한 열가소성 배합물을 얻기 위해, PVC는 온도 및 기계적 에너지의 형태로 이 시스템 내에 에너지를 도입함으로써 가소제와 배합된다. 압출 또는 니딩의 경우에, 이러한 배합은 폐쇄 시스템에서 수행된다. 롤 상에서의 배합의 경우에, 이러한 배합은 개방 시스템에서 수행된다. 그 다음에 폴리머는, 예를 들어 열성형 또는 캘린더링 방법에 의해 후속적으로 형상화될 수 있다. 일반적으로, 건식 배합 단계는 열기계적 배합 단계 전에 수행된다.
- [0014] 플라스틱을 방법에 따라, 배합은 일반적으로 PVC 페이스트를 형성하기 위해 수행되고; 이러한 페이스트는 코팅 또는 성형 단계에 의해 후속적으로 형상화되는데, 이때 페이스트는 오븐에서 가열되어 부품을 형성한다.
- [0015] 어떠한 방법에서든지, 만족스럽게 형상화될 수 있기 위해, 그리고 그에 따라 방법 이후에 형성된 물체가 양호한 특성을 가진다는 것을 알기 위해, 폴리머는 정확하게 용융되거나 또는 겔화될 필요가 있다.
- [0016] PVC로부터 출발하여 열경화성 배합물을 생산하기 위한 모든 이들 방법에 대해, 일반적으로 프탈산 에스테르 페밀리의 가소제가 사용된다. 프탈산 에스테르 페밀리의 가소제로는 또한 오늘날까지 디옥틸 프탈레이트 또는 디이소노닐 프탈레이트가 매우 일반적이다. 이들 가소제는 폴리머의 가소화용으로 매우 효과적이고, 상대적으로 저비용으로 시장에서 용이하게 입수가 가능하다.
- [0017] 그러나, 프탈레이트의 독성 문제 때문에, 기타 다른 가소제, 예컨대 사이클로헥산폴리카복실산 및 그것의 유도체가 또한 최근 몇 년 동안 개발되었는데, 이는 특허출원 WO 제00/78853호 및 WO 제99/32427 호의 대상을 형성하였다. 예로서, Hexamol[®] 상표명으로 BASF에 의해 시판되는 1,2-사이클로헥산디카복실산의 디이소노닐 에스테르가 언급될 수 있다.
- [0018] 또한 기타 다른 가소제로서, 글리세롤 및 피마자 오일로부터 얻고, Danisco에 의해 시판되는 Grindsted[®]와 같은 글리세롤 에스테르 유도체가 언급될 수 있다. 이들 가소제는 생물공급원의 생성물로부터 얻어지는 이점을 나타낸다.
- [0019] 폴리머용 가소제로서 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 유도체의 사용은 문헌 WO 제99/45060호에 이미 기재된 바 있다. 이들 유도체는 프탈레이트의 독성 문제를 나타내지 않는다. 추가로, 이들 가소제는 적어도 부분적으로 생물공급되는 이점을 나타낸다.
- [0020] 이들 유도체를 이용하여 가소화된 폴리머의 기계적 특성은 우수하며, 프탈레이트 유형의 가소제를 이용하여 얻어진 폴리머와 유사하다.
- [0021] 이의 연구와 관련하여, 본 출원인 회사는 이들 화합물 중 일부가 폴리머를 상대적으로 느리게 가소화하는 단점을 나타내는데, 이는 폴리머의 형상화를 위해 더 큰 열기계적 에너지의 사용을 필요로 한다는 발견하였다. 이는 또한 긴 전환 시간 및 그에 따른 생산성의 손실을 수반한다.

- [0022] 이러한 동일한 문제는 또한 이미 언급한 프탈산 에스테르, 사이클로헥산폴리카복실산 유도체 및 글리세롤 에스테르 유도체가 가소제로서 사용될 때에도 관찰된다. 이러한 느린 가소화 속도 문제에 반응하여, 가공 처리에서 가소화 촉진제로서도 알려지고, 패스트 퓨저(fast fuser)라는 용어로 당업자에게 잘 공지된 겔화 촉진제가 일반적으로 사용된다. 이들 화합물은 일반적으로 가공 처리에서 가소제와 조합하여 사용된다.
- [0023] 어떤 하나의 이론에 구속되지 않고, 본 출원인 회사는 상기 물질이 폴리머에 빠르게 침투하고 이 폴리머의 사슬 사이에 들어온다는 사실에 의해 겔화의 가속화 효과를 설명한다. 따라서 폴리머 분자의 망은 매우 빠르게 "더 헐거워지게" 되는데, 이는 폴리머 사슬 간의 가소제의 용이한 도입 및 빠른 겔화를 가능하게 하고, 가소화된 폴리머를 더 빠르게 생성하는 효과를 가진다.
- [0024] 방법에 대한 결과는 폴리머가 더 빨리 및/또는 더 적은 열기계적 에너지로 전환될 수 있다는 것이다.
- [0025] 이미 공지된 겔화 촉진제의 예로서, 디이소부틸 프탈레이트(DIBP), 트리아세틴 또는 Exxon Mobil에 의해 시판되는 상업적 제품 Jayflex™ MB 10(이소데실 모노벤조에이트), 또는 Ferro에 의해 시판되는 Santicizer® 9500(2-에틸헥실 모노벤조에이트)이 언급될 수 있다.
- [0026] 이들 촉진제의 한 가지 이점은 이들 촉진제의 사용이 일반적으로 가공 동안 휘발성 유기 화합물(이하에서 VOC)의 상대적으로 많은 방출을 초래한다는 점이다.
- [0027] 이러한 방출은 모두 개방 배합 시스템을 사용하는 방법에서, 예컨대 캘린더링 방법 또는 플라스틱 코팅 방법에서 더 큰데, 이는 이들 가공 형태에 따라 제품의 제조 동안 다량의 휘발성 물질이 방출될 수 있기 때문이다.
- [0028] 더 나아가, 일반적으로 사용된 겔화 촉진제는 플라스틱으로부터 형성된 물체의 사용 동안 형성된 물체 밖으로 "이동하는" 경향을 가진다는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 생성물이 흘러나오는 것이 언급된다. 이는 형성된 플라스틱의 가속화된 UV 및 열 노화를 일으키는데, 이는 형성된 플라스틱의 기계적 특성을 저감시키는 결과를 가진다. 따라서 이 물체의 표면은 오염물질을 발산하는데, 이는 상기 물체가 패키징될 때, 그리고 내용물이 이들 물질에 의해 오염될 때 혹은 또한 물체가 건물 내부에, 특히 보육시설 또는 병원에 위치될 때 훨씬 더 문제가 된다.
- [0029] 문헌 US 제2007/0027242호는, 예를 들어 가소제로서의 용도의 프탈레이트 배합물을 기재하는데, 이 배합물은 프탈산의 에스테르 및 7개의 탄소 원자를 포함하는 포화된 알코올의 에스테르(물질량이 362 g.mol^{-1} 임) 및 또한 프탈산의 에스테르 및 10개dm1 탄소 원자를 포함하는 포화된 알코올의 에스테르(물질량이 446 g.mol^{-1} 임)를 포함한다. 7개의 탄소 원자를 포함하는 포화된 알코올로부터 제조된 에스테르가 겔화 촉진제로서 사용된다. 이 조성물에 대해 맞춰진 이점은 그것이 겔화 촉진제로서 가장 흔한, 예를 들어 디부틸 프탈레이트 또는 디이소부틸 프탈레이트를 포함하는 조성물에 비해 상대적으로 비휘발성이라는 것이다. 그러나, 이러한 가소화 배합물은 가소화 속도의 면에서 완전히 만족스럽지 않다. 더 나아가, 본 출원인 회사는 심지어, C_7 프탈산 에스테르가 프탈레이트보다는 기타 다른 유형의 가소제와, 예를 들어 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디에스테르와 또는 사이클로헥산폴리카복실산의 에스테르와 조합될 때, 겔화 촉진제로서 전혀 매우 효과적이지 않다는 것을 확인할 수 있었다(실시에 참조).
- [0030] 따라서 구체적 화합물을 사용하여, 이들 문제를 모두 가능한 최상으로 해결할 수 있고 이미 기재한 특성에서 우수한 절충안을 구성하는 신규 방법을 발견할 필요가 남아 있다.
- [0031] 최종적으로, 이들 가소제 중 일부, 특히 일부 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 유도체는 대략 0°C 의 빙점을 나타낼 수 있다. 바깥에서 그리고 그에 따라 매우 낮은 음의 온도에서 일어날 수 있는 이들 가소제의 저장 동안, 이러한 빙점은 문제가 될 수 있으며, 사실상 심지어 완전하게 허용가능하지 않을 수 있는데, 이는 그 다음에 가소제를 조작하기가 어렵기 때문이다.
- [0032] 불리한 날씨 조건 하에서조차 이들 가소제의 저장을 가능하게 하기 위해서, 따라서 -10°C , 사실 심지어 -15°C 에 이르는 온도에서조차 액체로 남아 있는, 폴리머를 가소화할 수 있는 조성물을 발견할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0033] 따라서, 신규 방법에 추가로, 상기 언급한 문제 모두를 가능한 최상으로 해결할 수 있게 하는 신규 조성물을 발

견할 필요가 종종 있다.

과제의 해결 수단

- [0034] 본 출원인 회사는 매우 효율적으로 폴리머를 가소화할 수 있는 한편, 상기 기재한 다양한 문제에 반응할 수 있는 이러한 구체적 조성물을 발견할 것으로 믿었다.
- [0035] 이러한 가소화 조성물은 겔화 촉진제로서 작용하는 화합물 (A) 및 가소제로서 작용하는 화합물 (B)를 포함한다.
- [0036] 따라서 본 발명의 주제는
- [0037] · 이소소르비드, 이소만니드 및 이소이디드 모노에스테르 및 디에스테르로부터 선택되는 적어도 하나의 1,4:3,6-디안하이드록시톨 에스테르 (A) 0.1중량% 내지 99중량%(이의 물질량은 255 g.mol^{-1} 내지 345 g.mol^{-1} 의 범위임);
- [0038] · 사이클로헥산폴리카복실산의 에스테르;
- [0039] · 프탈산의 에스테르;
- [0040] · 글리세롤 에스테르로부터 선택되는
- [0041] · 적어도 하나의 화합물 (B) 1중량% 내지 99.9중량%(이의 물질량은 345 g.mol^{-1} , 초과임)
- [0042] 를 포함하는 조성물이다.
- [0043] 일부 대안의 형태에 따르면, 본 발명에 따른 조성물은 추가적으로 이미 공지된 가소제 조성물보다 냉각에 대해 더 양호한 저항성을 나타내는 이점을 가진다. 이는 화합물 (B)가 1,4:3,6-디안하이드록시톨 에스테르인 조성물에 대해 특히 그렇다.
- [0044] 본 발명은 또한 폴리머 (C)를 포함하는 가소화된 폴리머 조성물 및 본 발명에 따른 (A) 및 (B)를 포함하는 조성물에 기반한 물체의 제조를 위한 방법에 관한 것이다. 본 방법은
- [0045] · 에스테르 (A), 화합물 (B) 및 폴리머 (C)를 선택하는 단계;
- [0046] · 구성성분 (A), (B) 및 (C)를 믹서 시스템에 도입하는 단계((A) 및 (B)는 본 발명의 조성물에서 정의된 바와 같은 비율로 도입됨);
- [0047] · 구성성분 (A), (B) 및 (C)를 혼합하는 단계;
- [0048] · 이 배합물을 가열하는 단계;
- [0049] · 배합물을 물체의 형태로 형상화하는 단계;
- [0050] · 최종적으로, 가소화된 폴리머 조성물을 포함하는 상기 물체를 회수하는 단계를 포함하되;
- [0051] 구성성분 (A), (B) 및 (C)를 믹서 내로 도입하는 단계는 별개로 또는 구성성분의 배합물을 통해, 그리고 동시에 또는 순차적으로 수행될 수 있고; 혼합 및 가열 단계는 동시에 또는 순차적으로 수행될 수 있다.
- [0052] 본 발명은 이제 이어지는 발명의 상세한 설명에서 상세하게 기재될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0053] 도 1은 폴리비닐 클로라이드 및 겔화 촉진제를 포함하는 폴리머 페이스트의 온도의 함수로서 점성도의 변화를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0054] 본 발명에 따른 방법 및 조성물은 화합물 (A) 및 (B)를 둘 다 사용하며, 이는 이제 상세하게 설명될 것이다.
- [0055] 화합물 (A)는 1,4:3,6-디안하이드록시톨 에스테르 (A)이 되, 이의 물질량은 255 g.mol^{-1} 내지 345 g.mol^{-1} 의 범위에 있고, 이소소르비드, 이소만니드 또는 이소이디드 모노에스테르 및 디에스테르로부터 선택된다.
- [0056] 에스테르 (A)의 에스테르기는 물질량(A)이 255 g.mol^{-1} 내지 345 g.mol^{-1} 의 범위에 있도록 선택된다. 이 에스테

르기는 카복실산으로부터 생성될 수 있고, 즉 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨의 알코올 작용기와 카복실산의 반응에 의해 얻어질 수 있다. 예를 들어, 산이 발레르산이라면, 에스테르기는 발레레이트기이다. 유리하게, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 에스테르기는 2개 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 기이며, 즉 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨과 반응하는 산은 2개 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다.

[0057] 바람직하게, 에스테르 (A)의 에스테르기는 알킬기이며, 즉 에스테르는 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨과 하나 이상의 포화된 모노 카복실산의 반응에 의해 얻어진다. 알킬기는 사이클로알킬, 선형 알킬 또는 분지형 알킬기일 수 있다. 바람직하게, 알킬기는 선형 또는 분지형, 매우 바람직하게는 선형이다.

[0058] 이 에스테르 (A)는 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디프로피오네이트, 1,4:3,6-디안하이드로-헥시톨 디부티레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디이소부티레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디이소발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디헥사노에이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 프로피오네이트 부티레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 프로피오네이트 이소부티레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 프로피오네이트 발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 프로피오네이트 이소발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 프로피오네이트 헥사노에이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 부티레이트 이소부티레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 부티레이트 발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 부티레이트 이소발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 부티레이트 헥사노에이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 이소부티레이트 발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 이소부티레이트 이소발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 이소부티레이트 헥사노에이트, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 발레레이트 헥사노에이트 및 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 이소발레레이트 헥사노에이트로부터 선택될 수 있다.

[0059] 매우 바람직하게, 에스테르 (A)는 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디발레레이트 또는 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디헥사노에이트, 바람직하게는 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 디발레레이트이다.

[0060] 바람직하게, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 에스테르 (A)는 이소소르비드 에스테르이다.

[0061] 이들 에스테르, 즉 알킬기인 에스테르기는 특히 이들의 바람직한 대안의 형태에서 특히 효과적이다. 이소만니드, 이소이디드 및 이소소르비드는 전분으로부터 그 자체가 얻어지는 만니톨, 이디톨 및 소르비톨로부터 각각 얻어질 수 있기 때문에, 본 발명에서 사용되는 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 에스테르는 추가적으로 부분적으로 생물공급되고, 또한 생물공급되는 산이 사용된다면, 사실 심지어 완전히 생물공급되는 이점을 나타낸다.

[0062] 본 발명에 따른 조성물은 적어도 하나의 에스테르 (A)를 포함하며, 즉 이는 상기 기재한 에스테르 (A)의 배합물을 포함할 수 있다.

[0063] 이들 에스테르는 공지되어 있으며, 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨과 적어도 하나의 카복실산의 에스테르화 반응에 의해 얻어질 수 있다. 이 카복실산은 에타논산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 이소발레르산, 헥사논산, 헵타논산 및 옥타논산일 수 있다. 이들 에스테르의 합성은, 예를 들어 이미 언급한 문헌 WO 제 99/45060호에서 제시된다.

[0064] 본 발명에 따르면, 화합물 (B)는

[0065] • 이소소르비드, 이소만니드 및 이소이디드 모노에스테르 및 디에스테르로부터 선택되는 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 에스테르(이의 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 에스테르기는 1개 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 기, 바람직하게는 6개 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 기임);

[0066] • 사이클로헥산폴리카복실산의 에스테르;

[0067] • 프탈산의 에스테르;

[0068] • 글리세롤 에스테르

[0069] 로부터 선택되는 화합물이되, 이의 물질량은 345 g.mol^{-1} 초과이다.

[0070] 화합물 (B)는 물질량이 345 g.mol^{-1} 초과가 되도록 선택되어야 한다. 화합물 (B)의 물질량은, 예를 들어 350 g.mol^{-1} 내지 1000 g.mol^{-1} , 바람직하게는 390 g.mol^{-1} 내지 600 g.mol^{-1} 의 범위일 수 있다.

[0071] 본 발명에 따른 조성물은 적어도 하나의 화합물 (B)를 포함하고, 즉 본 발명에서 사용되는 화합물 (B)의 배합물

을 포함할 수 있다.

- [0072] 유리하게, 화합물 (B)는 1,4:3,6-디안하이드록시톨 디에스테르 또는 사이클로헥산-폴리카복실산의 에스테르이다.
- [0073] 화합물 (B)가 1,4:3,6-디안하이드록시톨 디에스테르인 바람직한 대안의 형태에 따르면, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 에스테르 (B)는 매우 바람직하게는 이소소르비드 에스테르이다.
- [0074] 바람직하게, 에스테르 (B)의 에스테르기는 알킬기이며, 즉 에스테르는 1,4:3,6-디안하이드록시톨과 하나 이상의 포화된 모노카복실산의 반응에 의해 얻어진다. 알킬기는 사이클로알킬, 선형 알킬 또는 분지형 알킬기일 수 있다. 바람직하게, 알킬기는 선형 또는 분지형이고, 매우 바람직하게는 선형이다.
- [0075] 1,4:3,6-디안하이드록시톨 에스테르의 에스테르기 또는 기들은 1개 내지 24개의 탄소 원자를 포함하며, 즉, 1,4:3,6-디안하이드록시톨과 반응하는 산은 1개 내지 24개의 탄소 원자를 포함한다. 유리하게, 에스테르기 또는 기들은 4개 내지 16개의 탄소 원자를 포함하고, 바람직하게는 5개 내지 11개, 예를 들어 6개 내지 12개, 매우 바람직하게는 7개 내지 10개를 포함한다.
- [0076] 이러한 에스테르 (B)는 1,4:3,6-디안하이드록시톨 디헵타노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 디옥타노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 디노나노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 디데카노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 디도데카노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 헵타노에이트 헥사노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 헵타노에이트 옥타노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 헵타노에이트 노나노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 헵타노에이트 데카노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 헵타노에이트 운데카노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 헵타노에이트 도데카노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 옥타노에이트 발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 옥타노에이트 이소발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 옥타노에이트 헥사노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 옥타노에이트 노나노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 옥타노에이트 데카노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 옥타노에이트 운데카노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 옥타노에이트 도데카노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 노나노에이트 부티레이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 노나노에이트 발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 노나노에이트 이소발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 노나노에이트 헥사노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 노나노에이트 데카노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 노나노에이트 운데카노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 노나노에이트 도데카노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 데카노에이트 부티레이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 데카노에이트 발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 데카노에이트 이소발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 데카노에이트 헥사노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 데카노에이트 운데카노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 데카노에이트 도데카노에이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 운데카노에이트 부티레이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 운데카노에이트 발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 운데카노에이트 이소발레레이트, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 운데카노에이트 헥사노에이트 및 1,4:3,6-디안하이드록시톨 운데카노에이트 도데카노에이트로부터 선택될 수 있다.
- [0077] 에스테르 (A)에 대해, 이러한 에스테르 (B)는 1,4:3,6-디안하이드록시톨과 카복실산 또는 이들 산의 배합물의 에스테르화반응에 의해 생성될 수 있다.
- [0078] 카복실산의 예로서, 부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 이소발레르산, 헥사논산, 헵타논산, 옥타논산, 노나논산, 데카논산, 운데카논산, 도데카논산, 트리데사이클릭산, 미리스트산, 펜타데사일릭 산 또는 팔미트산이 언급될 수 있다.
- [0079] 이들 화합물 (B)는 1,4:3,6-디안하이드록시톨과 하나 또는 상이한 카복실산 간의 에스테르화 반응을 수행함으로써 얻어질 수 있다. 디올의 2개의 알코올 작용기 중 단지 하나가 에스테르화에 의해 반응된 경우에, 에스테르는 모노에스테르이다. 디올의 알코올 작용기가 둘 다 에스테르화 반응에서 반응된 경우에 이는 디에스테르이다. 1,4:3,6-디안하이드록시톨 에스테르는 바람직하게 디에스테르이다. 이 실시형태에 따르면, 1,4:3,6-디안하이드록시톨 디에스테르는 상이한 에스테르기를 포함할 수 있으며, 즉 디에스테르는 2종의 상이한 산을 이용하여 얻어진다.
- [0080] 1,4:3,6-디안하이드록시톨 에스테르의 합성은 또한 이미 언급한 문헌 WO 제99/45060호에 기재되어 있다.
- [0081] 사이클로헥산폴리카복실산의 에스테르는 공지되어 있고, 예를 들어 국제특허출원 WO 제99/32427호 또는 국제특허출원 WO 제00/78853호에 기재되어 있다. 이들의 물질량이 345 g.mol^{-1} 를 초과한다면, 국제특허출원 WO 제

00/78853호의 5페이지 14번째 줄부터 12페이지 9번째 줄까지 언급된 사이클로헥산폴리카복실산의 에스테르가 화합물 (B)로서 사용될 수 있다.

[0082] 사이클로헥산디카복실산의 에스테르 및 특히 이 산의 디에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 유리하게는 1,2-사이클로헥산디카복실산의 에스테르가 사용된다. 바람직하게, 사이클로헥산폴리카복실산의 에스테르는, 예를 들어 1,2-사이클로헥산디카복실산의 디이소노닐 에스테르와 같은 디이소노닐 에스테르이다. 1,2-사이클로헥산디카복실산의 디이소노닐 에스테르는 Hexamol[®] 상표명으로 BASF에 의해 시판된다. 이들 화합물은 사이클로헥산폴리카복실산과 알코올의 반응에 의해 또는 프탈레이트의 수소화에 의해 공지된 방법에 의해 얻어질 수 있다.

[0083] 프탈산(또는 프탈레이트)의 에스테르는 또한 잘 공지된 가소제이다. 예로서, 이들은 디옥틸 프탈레이트 또는 디이소노닐 프탈레이트일 수 있다. 이들 화합물은 프탈산을 알코올과 반응시킴으로써 얻어질 수 있다.

[0084] 글리세롤 에스테르는 공지되어 있고, 예를 들어 Grinsted[®] 상표명으로 Danisco에 의해 시판되는 글리세롤 에스테르일 수 있다. 이들 화합물 (B)은 글리세롤과 카복실산, 예를 들어 1,4:3,6-디안하이드록시톨 에스테르의 제조를 위해 이미 언급한 카복실산 중 하나 간의 에스테르화 반응을 수행함으로써 얻어질 수 있다.

[0085] 1,4:3,6-디안하이드록시톨 또는 글리세롤과 반응하는 카복실산 또는 산들은 화합물 (B)의 물질량이 345 g.mol⁻¹를 초과하도록 선택되는 것으로 구체화된다. 마찬가지로, 사이클로헥산폴리카복실산 또는 프탈산과 반응하는 알코올 또는 알코올들은 에스테르 화합물 (B)의 물질량이 345 g.mol⁻¹를 초과하도록 선택되는 것으로 구체화된다.

[0086] 유리하게, 본 발명에 따른 조성물은 조성물의 전체 중량에 대해 (A) 및 (B)의 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 80%, 더 바람직하게는 적어도 90%, 그리고 더 바람직하게는 또한 적어도 95%를 포함한다. 본 발명에 따른 조성물은 매우 유리하게는 (A) 및 (B)로 이루어진다.

[0087] 본 발명의 방법 및 조성물에 따르면, (A)의 중량은 (A) 및 (B)의 전체 중량에 대해 유리하게는 0.1% 내지 99%, 유리하게는 0.5% 내지 50%의 범위에 있다.

[0088] 본 발명에 따른 방법 및 조성물의 이점은 (A) 및 (B)의 전체 중량에 대해 (A)의 중량이 1% 내지 25%의 범위 내에 있을 때, 유리하게는 2% 내지 20%의 범위, 예를 들어 4% 내지 19%의 범위에 있을 때, 특히 현저하다.

[0089] 폴리머를 빠르게 가소화할 수 있는 가소화 조성물인 본 발명에 따른 조성물은 추가로 냉각에 대해 매우 양호한 저항성을 나타내는 이점을 가진다.

[0090] 본 발명의 다른 주제는 폴리머 (C)를 가소화하기 위한 본 발명에 따른 조성물의 용도이다.

[0091] 본 발명의 다른 주제는 폴리머를 가소화하기 위한 방법이되, 이는 상기 폴리머를 본 발명에 따른 조성물과 배합하는 단계로 이루어지는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0092] 본 발명의 다른 주제는 폴리머의 유리 전이 온도를 감소시키기 위한 방법이되, 이는 상기 폴리머를 본 발명에 따른 조성물과 배합하는 단계로 이루어지는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0093] 배합은 조성물과 폴리머를 직접적으로 배합하는 것과 같은 열기계적 에너지를 사용하여 바람직하게 수행된다.

[0094] 가소화되는 폴리머 (C)는 폴리비닐 클로라이드와 같은 비닐 폴리머, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 셀룰로스 폴리머, 녹말, 아크릴 폴리머, 폴리아세테이트 및 폴리아미드 및 이들 폴리머의 배합물로부터 선택될 수 있다. 유리하게, 이는 비닐 폴리머이고, 바람직하게는 폴리비닐 클로라이드이다. 폴리비닐 클로라이드는 본 발명에 따르면, 비닐 클로라이드 호모폴리머 또는 비닐 클로라이드를 포함하는 코폴리머, 예를 들어 비닐 아세테이트/비닐 클로라이드 코폴리머를 의미하는 것으로 이해된다.

[0095] 이렇게 얻은 폴리머는 (A) 및 (B)를 포함하는 조성물에 의해 가소화된 폴리머이다. 당업자에 대해, 이는 (A) 및 (B)를 포함하는 조성물과 폴리머 (C)가 직접적으로 배합된다는 것을 의미한다. 자연적으로 액체 상태인 구성성분 (A) 및 (B)는 고체 폴리머의 사슬 간에 도입되며, 이는 고체상으로 구성된 가소화된 폴리머를 생성한다.

[0096] 이와 (A) 및 (B)의 배합 전에, 폴리머 (C)는 임의의 형태로, 예를 들어 과립 형태 또는 분말 형태일 수 있다.

[0097] 본 발명의 다른 주제는 폴리머 분말과 본 발명에 따른 조성물의 배합물을 포함하는 폴리머 페이스트이다. 이 페이스트는 일반적으로 *플라스티솔*로서 지칭되며, 이는 이하에 기재되는 방법에 의해 물체를 형성할 수 있게 한다. 바람직하게, 분말 입자의 평균 직경은 1 μm 내지 30 μm, 예를 들어 1 μm 내지 20 μm다. 폴리비닐 클로라

이드의 경우에, 이 유형의 분말은 에멀전 또는 마이크로 현탁액에 의해 PVC를 제조함으로써 얻어질 수 있다. 이 페이스트는 일반적으로 폴리머 (C) 분말과 (A) 및 (B)의 기계적 배합에 의해 바람직하게는 가열하지 않고 얻어진다.

[0098] 배합 동안, 폴리머 (C)는 붕괴하며, 폴리머 입자의 평균 직경은 감소된다. 플라스틱솔에서, 입자는 일반적으로 평균 직경이 대략 0.5 μm 내지 30 μm , 예를 들어 0.5 μm 내지 20 μm 다. 이렇게 얻어진 배합물은 플라스틱솔로서 공지되어 있는데, 이는 (A), (B) 및 (C)의 양에 따라서 거의 유체이다. 통상적으로, 플라스틱솔은 터빈 유형의 빠른 믹서, 플라네타리 믹서 또는 수평의 Z 날 플라네타리 믹서인 슬로우 믹서에서 제조된다.

[0099] 구성성분 (A), (B) 및 (C)는 (A) 및 (B)의 합이 폴리머 (C)의 100중량부 당 1중량부 내지 900중량부, 유리하게는 (A) 및 (B)가 5중량부 내지 150중량부, 바람직하게는 10중량부 내지 120중량부의 범위에 있도록 하는 중량 비율로 유리하게 존재한다. 구성성분 (A), (B) 및 (C)는 공급회퍼와 같은 임의의 적절한 수단에 의해 또는 수동으로 믹서 시스템에 도입될 수 있다.

[0100] 폴리머 페이스트의 경우에, 가소제의 양은 폴리머 분말 100부 당 (A) 및 (B)의 30부 내지 80부의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0101] 가소화된 폴리머 조성물에서, 또한 구성성분 (A), (B) 및 (C)에 추가로 선택적 첨가제가 사용될 수 있다. 이들 첨가제는 UV 안정화제를 포함하는 안정화제, 충전제, 염료, 안료, 발포제, 유화제, (A) 이외의 점도 저하제, 증점제, 이형제, 매팅화제, 접착제, 정전기 방지제, 살진균제 및 방향제로부터 선택될 수 있다. 각각의 첨가제의 양은 방법의 처리 동안 또는 최종적으로 얻어지는 물체에 대해 원하는 특성을 도입하도록 선택된다. 이들 첨가제는 조성물 내로 직접적으로 또는 배합물로서 도입될 수 있다. 선택적 첨가제의 양은 일반적으로 폴리머 (C)의 100중량부 당 1중량부 내지 600중량부, 일반적으로 2중량부 내지 80중량부의 범위에 있다.

[0102] 또한 본 발명에 따르면, 본 발명의 조성물에서 사용되는 바와 같은 폴리머 (C) 및 구성성분 (A) 및 (B)를 포함하는 가소화된 폴리머 조성물에 기반한 물체의 제조를 위한 방법을 사용함으로써 가소화된 폴리머 조성물을 포함하는 물체를 제조할 수 있다. 이 방법은

- [0103] · 에스테르 (A), 화합물 (B) 및 폴리머 (C)를 선택하는 단계;
- [0104] · 구성성분 (A), (B) 및 (C)를 믹서 시스템에 도입하는 단계((A) 및 (B)의 양은 상기 기재한 본 발명의 조성물에 정의된 바와 같은 비율로 도입됨);
- [0105] · 구성성분 (A), (B) 및 (C)를 혼합하는 단계;
- [0106] · 이 배합물을 가열하는 단계;
- [0107] · 배합물을 물체의 형태로 형상화하는 단계;
- [0108] · 최종적으로, 가소화된 폴리머 조성물을 포함하는 상기 물체를 회수하는 단계를 포함하되;

[0109] 구성성분 (A), (B) 및 (C)를 믹서 내로 도입하는 단계는 별개로 또는 구성성분의 배합물을 통해, 그리고 동시에 또는 순차적으로 수행될 수 있고;

[0110] 혼합 및 가열 단계는 동시에 또는 순차적으로 수행될 수 있다.

[0111] 유리하게, 구성성분 (A) 및 (B)는 본 발명에 따른 조성물을 통해 믹서 시스템 내로 도입된다.

[0112] 본 발명의 방법의 제1 대안적 형태에 따르면, 방법은 열기계적 배합 단계를 포함한다.

[0113] 이러한 제1 대안적 형태에 따르면, 열기계적 배합 단계는 열가소성 수지용 믹서인 믹서 시스템에서 수행된다. 이 믹서는 니더, 버스 믹서(Buss mixer), 오픈밀 및 압출기로부터 선택될 수 있다.

[0114] 구성성분 (A) 및 (B)는 하나 이상의 마스터배치(masterbatch) 형태로 도입될 수 있다.

[0115] 열기계적 혼합 단계는 폴리머 (C)의 전환을 위한 온도에 적합한 온도에서 수행된다. 예로서, 열기계적 배합 동안 배합 온도는 PVC에 대해 바람직하게는 60°C 내지 200°C다.

[0116] 열기계적 배합에 대해, 임의의 유형의 형태로 폴리머가 사용될 수 있다.

[0117] 이러한 제1의 대안적 형태에 따르면, 구성성분 (A), (B) 및 (C)를 건조 배합하는 예비 단계는 유리하게 열기계적 배합 단계 전에 수행된다. 이러한 건조 배합은 단순 기계적 믹서에서 수행될 수 있다.

- [0118] 이러한 대안적 형태에 따르면, 본 발명에 따르는 방법은 형상화 단계가 캘린더링 단계일 때 특히 유리하다. 이는 캘린더링이 개방 시스템인 캘린더에서 수행되기 때문이다. 사실, 상기 방법은 공정 동안 발산된 VOC의 양이 화합물 (A) 이외의 겔화 촉진제를 사용하는 공정에서 발산된 VOC의 양에 비해 특히 낮은 경우에 특히 유리하다.
- [0119] 물체는 또한 기타 다른 방법에 의해, 특히 사출성형, 압출 사출성형, 성형, 압출성형, 열성형, 압출형성, 압출 전단 또는 압출 블로성형에 의해 유리하게 형상화될 수 있다. 또한 다층 물체를 형성하기 위해 공압출 기술이 사용될 수 있다.
- [0120] 제2의 대안적 형태에 따르면, 본 발명에 따른 물체를 형성하기 위해 상기 기재한 폴리머 페이스트를 이용한 플라스틱유형의 방법이 사용될 수 있다.
- [0121] 이러한 유형의 방법에서, 형상화 단계는 일반적으로 코팅 단계, 디핑 단계, 슬러싱 단계 또는 폴리머 페이스트의 회전성형 단계이며, 이는 미리 형성되는 물체를 형성할 수 있게 한다.
- [0122] 방법의 가열 단계는 상기 미리 형성되는 물체의 경화 단계인데, 이는 미리 형성되는 물체의 형상화 단계 동안 일어날 수 있거나(이 경우에, 예를 들어, 디핑, 슬러싱 또는 회전성형 단계) 또는 미리 형성되는 물체의 형상화 단계 후에 일어날 수 있다(이 경우에, 예를 들어 코팅 단계). 이러한 경화 단계는 60℃ 내지 300℃, 예를 들어 100℃ 내지 250℃의 온도에서 수행될 수 있다. 이는 공기 하에서 또는 제어된 분위기 하에서, 예를 들어 비활성 분위기 하에서 수행될 수 있다.
- [0123] 물체의 형상화 단계는 바람직하게 지지체 상에 폴리머 페이스트를 코팅하는 단계이되, 이러한 코팅은 상기 코팅된 지지체를 경화시키는 단계 전에 수행된다. 코팅 단계는 직물 지지체, 합성 폴리머 또는 종이 상에서 수행될 수 있다.
- [0124] 코팅은 임의의 코팅 헤드를 사용하여, 예를 들어 스크레이퍼 또는 롤을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0125] 이 코팅은 제1 대안의 하위형태에 따르면, 상기 기재한 바와 같은 "지지체 상의 코팅"인 코팅일 수 있고, 제2 대안의 하위형태에 따르면, "무지지체 코팅"일 수 있다. 무지지체 코팅의 경우에, 코팅된 지지체의 지지체는 경화 후 탈착될 수 있고, 방법은 추가적으로 가소화된 폴리머의 필름 또는 시트를 형성하기 위한 지지체의 후속적 분리 단계를 포함한다. 이러한 지지체는 실리콘 처리된 종이로 만들어질 수 있다.
- [0126] 경화 단계는 일반적으로 오븐에서, 예를 들어 터널 오븐에서 수행된다.
- [0127] 본 발명의 다른 주제는 본 발명의 방법에 의해 얻어질 수 있는 가소화된 폴리머 조성물을 포함하는 물체이다.
- [0128] 가소화된 폴리머 조성물을 포함하는 물체는 필름, 시트, 과립, 바닥 마무리재, 벽지, 플라스틱이 코팅된 천, 특히 인공 가죽, 예를 들어 신발용, 양질의 가죽 상품용 또는 가구용, 타폴린(tarpaulin)용, 라이너용, 예를 들어 수영장, 블라인드, 가요성 용기, 의류 품목, 의료 제품, 장갑, 부츠, 밀봉재, 보호 코팅, 상품 진열창용 모조품, 장난감, 예를 들어 공 또는 인형, 파이프, 형상 요소, 특히 창틀 요소, 또는 자동차 부품, 예컨대 계기판, 시트, 탱크 또는 헤드레스트용과 같은 어떤 물체 유형일 수 있다. 이들 부품은 발포되거나 또는 팽창된 부품일 수 있으며, 즉 에어 셀(air cell)을 포함할 수 있다. 이들은 또한 대조적으로 고체 부품일 수 있다.
- [0129] 더 나아가, 본 출원인 회사는 또한 일부 1,4:3,6-디안하이드로헥시톨 에스테르 화합물이 폴리머의 가소화 또는 겔화를 가속화시키는 능력을 가지는 한편, 가공 처리 동안 소량의 VOC를 발산한다는 것을 발견하였다.
- [0130] 본 발명은 따라서 폴리머 형상화 방법에서 겔화 촉진제로서 상기 기재한 에스테르 (A)의 용도에 관한 것이다. 일반적으로, 화합물은 그것이 디이소노닐 프탈레이트(DINP) 유형의 가소제보다 더 빠르게 폴리머를 용융시키는 능력을 가질 때 겔화 촉진제인 것으로 고려된다. 이를 측정하는 단순한 방법은 화합물 60중량부 및 폴리머 분말 100중량부로부터 제1 배합물을 형성하고, 플레이트-플레이트 유동계를 사용하여 온도의 함수로서 이 배합물의 점성도 발생을 측정하는 것이다. 점성도에서의 이러한 변화를 측정하기 위해, 이 배합물은 유동계에서 침착될 수 있으며, 회전각도 2°와 함께 전단 속도 10 s⁻¹가 적용될 수 있다. 측정 전, 배합물은 상기 언급한 전단 속도를 적용함으로써 10분 동안 조건화되고, 후속적으로 유동계에서의 온도는, 예를 들어 5.7 K/분의 속도에서 증가되며, 이러한 제1 배합물의 점성도는 폴리머가 용융되고 그것의 점성도가 10 Pa.s⁻¹에 도달될 때까지 측정된다. 이 시험은 반복되며, 이때 DINP가 시험 화합물을 대신한다는 차이점과는 별도로 제1 배합물과 동일한 제2 배합물이 사용된다. 시험 화합물을 포함하는 제1 배합물이 제2 배합물보다 더 낮은 온도에서 10 Pa.s⁻¹의 점성도에 도달된다면, 시험되는 화합물은 겔화 촉진제이다.

[0131] 물체의 형성 후, 이들 촉진제의 다른 이점은 이미 공지된 겔화 촉진제를 포함하는 물체에 비해 물체의 사용 동안 낮은 압축이 관찰된다는 점이다.

[0132] 본 발명의 다른 주제는 폴리머 및 가소제를 포함하는 배합물의 겔화를 가속화하기 위한 방법이며, 이소소르비드, 이소만니드 및 이소이디드 모노에스테르 및 디에스테르로부터 선택되는 본 발명에 따른 1,4:3,6-디안하이드록시톨 에스테르 (A)(이것의 물질량은 255 g.mol^{-1} 내지 345 g.mol^{-1} 의 범위에 있음)가 상기 배합물에 첨가되는 것을 특징으로 한다.

[0133] 본 발명의 구체적 실시형태는 이제 다음의 실시예에서 상세하게 기재될 것이다. 이들 구체적 실시예는 본 발명을 어떤 방법으로 제한하지 않고 구체화된다.

[0134] **실시예**

[0135] **실시예 1: 겔화 촉진제의 휘발성 특성**

[0136] 다음의 실시예에서 사용한 겔화 촉진제는 하기와 같다:

- [0137] • IDV(본 발명에 따른 겔화 촉진제): 물질량 314 g.mol^{-1} 을 나타내는 이소소르비드 디발레레이트;
- [0138] • DBP: 디부틸 프탈레이트;
- [0139] • Jayflex™ MB 10: 이소데실 모노벤조에이트(Exxon Mobil);
- [0140] • Santicizer® 9500: 2-에틸헥실 모노벤조에이트(Ferro).

[0141] **준비 및 시험:**

[0142] 겔화 촉진제의 휘발성을 통기 오븐에서 정해진 체류 시간 후에 중량의 차이에 의해 결정한다. 시험 생성물 5 g을 결정화 접시에서 정확하게 칭량한다. 후속적으로 결정화 접시를 180°C 에서 30분 동안 오븐 내에 넣는다. 일단 이 시간이 경과되면, 결정화 접시를 그것이 냉각될 때까지 데시케이터에 넣는다. 후속적으로 결정화 접시를 칭량한 다음, 다음의 식에 따라 휘발성을 계산한다: (출발 가소제 중량 - 오븐 내 체류 후의 가소제 중량) \times 100/출발 가소제 중량.

[0143] 시험한 생성물에 대해 얻은 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

가소제	휘발도(%)
IDV (본 발명에 따른 촉진제)	11
Santicizer® 9500	93
DBP	24
Jayflex™ MB 10	40

[0145] 시험은 IDV가 휘발성이 훨씬 더 낮다는 점에서 기타 다른 겔화 촉진제와 현저하게 다르다는 것을 나타낸다. 따라서 이는 저물질량의 이들 화합물에 대해 정상적으로 나타나는 휘발성 수준이 아니다. 따라서 더 나아가 이는 형상화 방법 동안 그리고 또한 이들의 사용 동안 더 적은 VOC를 방출하는 효과를 가질 것이다.

[0146] 본 출원인 회사는 놀랍게도 이러한 매우 낮은 휘발성에도 불구하고, 생성물이 다음의 실시예 2에서 나타내는 바와 같이 폴리머의 겔화를 가속화하는 우수한 특성을 가진다는 것을 발견할 수 있었다.

[0147] **실시예 2: 폴리머의 겔화를 가속화하는 특성**

[0148] 사용한 겔화 촉진제는 하기와 같다:

- [0149] • IDV(본 발명에 따른 겔화 촉진제): 이소소르비드 디발레레이트
- [0150] • Citrofol® B2: 트리부틸 아세틸시트레이트(Jungbunzlauer)
- [0151] • Jayflex™ MB 10: 이소데실 모노벤조에이트(Exxon Mobil)
- [0152] • DHP: 7개의 탄소 원자를 포함하는 포화 알코올의 프탈산 디에스테르(US 제2007/0027242호에서 사용된

촉진제).

[0153] 플라스틱을 제형은 다음의 제품을 사용하여 준비한다:

- [0154] • Solvin[®] 372 NF: PVC 에멀전; 100부
- [0155] • 겔화 촉진제: 60부
- [0156] • Lankromark[®] LZB 753: Ba/Zn에 기반한 열 안정화제; 2부

[0157] PVC의 준비:

[0158] 2.1 겔화 촉진제의 평가

[0159] 겔화 촉진제를 열 안정화제와 동시에 PVC를 함유하는 플라스틱 용기에 도입한다. 후속적으로 Rayneri 유형의 교반기 날을 구비한 모터를 사용하여 느린 속도로 제조물을 교반시킨다. 그 다음에 배합 속도를 2000 rev/분으로 150초 동안 증가시킨다. 후속적으로 제조물로부터 기포를 제거하기 위해 제조물을 진공 하 데시케이터에 넣는다. 이렇게 얻은 PVC 페이스트는 플라스틱으로서 알려져 있다.

[0160] 후속적으로 페이스트를 사용하여 Physica MCR 유동기 유형의 유동기를 사용하여 온도의 함수로서 페이스트의 점성도 발생을 측정한다. 점성도에서의 이러한 변화를 측정하기 위해서, 페이스트의 점적을 직경 50 mm 및 각도 2°로 플레이트 상에 둔다. 선택한 전단 속도는 10 s^{-1} 이고, 온도 구배는 5.7 K/분이다. 측정 전, 상기 언급한 전단 속도를 적용함으로써 페이스트를 10분 동안 조건화하고, 후속적으로 온도 구배를 적용한다. 온도가 150℃에 도달될 때 또는 측정으로부터 생성된 토크가 측정 시스템에 너무 높은 값에 도달한다면 측정을 중단한다.

[0161] 이러한 측정 프로토콜에 따른 온도의 함수로서 점성도에서의 변화 결과를 온도의 함수로서 점성도의 변화 곡선에 대해 점선으로부터 결정된 각도인 각도 "알파"의 표현을 통해 이하의 표 2에 제시한다(도 1 참조).

[0162] PVC 페이스트가 10 Pa.s의 점성도에 도달되는 온도("10 Pa.s에서 T"로 정의함, 도 1 참조)를 또한 겔화 촉진제의 유효성 평가를 위한 관련 기준으로서 기록한다.

표 2

촉진제	알파(도)	10 Pa.s에서 T(℃)
IDV(본 발명에 따른 촉진제)	79	67
Citrofol [®] B2	72	83
Jayflex [™] MB 10	71	76
DHP	73	83

[0164] 각도 알파의 값이 더 높을수록, PVC 페이스트의 점성도에서 증가 속도가 더 커지며 이에 따라서 촉진제의 유효성이 더 커지게 된다는 것에 주목할 수 있다. IDV에 대해 관찰한 각도 알파는 제품 Citrofol[®] B2 및 Jayflex[™] MB 10을 이용하여 얻은 것보다 상당히 더 높다. 이들 시험에 따르면, PVC 페이스트의 부분에 대해 DHP는 제품 Citrofol[®] B2 및 Jayflex[™] MB 10보다 훨씬 더 불량한 겔화 촉진제이다. 따라서 IDV는 PVC에 대해 우수한 겔화 촉진제이고, 다수의 상업적 겔화 촉진제보다 더 효과적이다.

[0165] 더 나아가, PVC 페이스트가 10 Pa.s의 점성도에 도달되는데 필요한 온도는 IDV를 이용하는 것이 가장 낮다. 겔화를 시작할 필요가 있는 온도는 시험한 상업적 겔화 촉진제에 대해 9℃ 내지 16℃만큼 더 낮기 때문에, 이는 본 발명에 따른 촉진제의 더 큰 신속도를 강화시키고 확인해 준다. 따라서, 본 발명에 따른 겔화 촉진제를 사용함으로써 플라스틱의 겔화 동안 에너지의 상당한 절약이 달성될 수 있다.

[0166] 2.2 가소화 조성물의 평가

[0167] 본 출원인 회사는 이러한 동일한 프로토콜을 사용하여, 본 발명에 따른 가소화 조성물 및 비교 조성물을 사용하는 시험을, 가소제(P)를 겔화 촉진제(GA)와 배합해서 수행하였다.

가소제(P):

• IDE: 물질량이 398 g.mol^{-1} 인 이소소르비드 옥타논 디에스테르

• DINP: 디이소노닐 프탈레이트(Sigma Aldrich)

• Hexamoll[®] DINCH: 디이소노닐 사이클로헥산(BASF)

겔화 촉진제(GA):

• IDV: 본 발명에서 사용된 촉진제: 이소소르비드 디발레레이트

• DBP: 디부틸 프탈레이트;

• DHP: 7개의 탄소 원자를 포함하는 포화 알코올의 프탈산 디에스테르(문헌 US 제2007/0027242호에서 사용된 촉진제);

• JayflexTM MB 10: 이소데실 모노벤조에이트(Exxon Mobil)

• Santicizer[®] 9500: 2-에틸헥실 모노벤조에이트(Ferro)

플라스티솔 제형을 다음의 제품을 사용하여 생성한다:

• Solvin[®] 372 NF: PVC 에멀전; 100부

• 가소화 조성물: 가소제와 겔화 촉진제의 가변비(P/GA)로 60부

• Baerostab[®] NT 319P: Ba/Zn에 기반한 열 안정화제; 1.5부

• Baerostab LSA[®]: 에폭시화된 대두 오일에 기반한 공안정화제; 2부

PVC 페이스트의 제조를 위한 프로토콜은 상기 기재한 것과 동일하다.

가소화 조성물의 유효성 평가를 위한 관련 기준으로서 PVC 페이스트가 도달되는 온도를 관찰하였다:

• 점성도 10 Pa.s("10 Pa.s에서 T"로 정의함),

• 점성도 100 Pa.s("100 Pa.s에서 T"로 정의함, 도 1 참조).

유일한 가소제로서 IDE 및 DINCH를 포함하는 PVC를 이용하여 표 3에 주어진 결과를 얻는다:

표 3

가소제 P	10 Pa.s에서 T(°C)	100 Pa.s에서 T(°C)
IDE	79	90
DINCH	95	126

PVC와 가소화 조성물에 기반한 상이한 페이스트에 대해 얻은 결과를 이하의 표 4에 제시한다.

표 4

P	GA	10 Pa.s에서 T(°C)		100 Pa.s에서 T(°C)	
		비 95/5 (P/GA)	비 80/20 (P/GA)	비 95/5 (P/GA)	비 80/20 (P/GA)
IDE	IDV	77	74	87	82
IDE	Santicizer [®] 9500	78	75	90	83
IDE	DBP	76	72	86	79
IDE	Jayflex TM MB 10	78	77	90	89
IDE	DHP	79	78	90	89
DINCH	IDV	측정하지 않음	85	측정하지 않음	101

DINCH	Jayflex™ MB 10	측정하지 않음	92	측정하지 않음	122
DINCH	Citrofol® B2	측정하지 않음	90	측정하지 않음	100
DINCH	DHP	측정하지 않음	93	측정하지 않음	120
DINP	IDV	80	76	89	83
DINP	DHP	82	79	93	87

- [0191] 따라서 표 4의 결과를 표 3의 결과와 비교하면, 시험은 어떤 가소제가 사용되더라도, IDV 5부의 첨가로부터 겔화 온도가 감소된다는 것을 나타낸다. 이러한 감소는 겔화 촉진제의 양이 증가됨에 따라 더 커지게 된다.
- [0192] 더 나아가, IDV는 이미 공지된 촉진제만큼 유효한, 사실상 이미 공지된 촉진제보다 훨씬 더 유효한 점성도 촉진제로서 본 명세서에서 명확하게 나타난다. 특히 어떤 가소제(IDE, DINCH 또는 DINP)가 사용되더라도 DHP보다 더 유효하다.
- [0193] IDE 단독 및 DINCH 단독으로 가소화된 폴리머의 겔화 온도에 각각 매우 가까운 폴리머의 겔화 온도에 의해 나타난 바와 같이, DHP는 그것이 IDE 또는 DINCH와의 가소화 배합물에서 사용될 때 겔화 촉진제로서 거동하지 않는다.
- [0194] **실시예 3: 기계적 특성의 평가**
- [0195] 본 발명에 따른 가소화된 PVC 제형 및 비교 제형을 다음의 제품을 사용하여 생성한다:
- [0196] PVC Marvylan® S7102: 100부
- [0197] 안정화제 Baerostab® NT 319P(Ca/Zn 분말): 1.5부
- [0198] 공안정화제 Baerostab® LSA(에폭시화된 대두 오일): 2부
- [0199] 가소제 및 겔화 촉진제: 34부
- [0200] 기계적 특성의 특성규명을 의도한 프레스 시험 표본을 몇몇 단계로 제공한다.
- [0201] 제1 단계에서, 온도 조절을 보장하기 위해 Polystat를 구비한 Planetmix 500 유형(Thermo Fisher)의 플라네타리 믹서에서 PVC 분말을 가소화 조성물로 가소화시킬 필요가 있다. 이 믹서를 PVC, 열 안정화제 및 열 공안정화제로 채운다. 후속적으로 온도가 85℃에 도달할 때, PVC 분말의 전체 표면에 걸쳐 가소화 조성물을 혼입시킨다. 이렇게 해서 제조물을 8분 동안 배합한다.
- [0202] 제2 단계에서, 가소화된 PVC 플라크를 Carver 유형의 프레스 및 두께가 2 mm인 프레임을 구비한 미러연마된 스테인레스 스틸로 만들어진 30 cm × 30 cm 주형 및 미러연마된 스테인레스 스틸 커버를 사용하여 제조한다. 따라서, 프레임을 주형 내부에 놓고, 그 안에 가소화된 PVC 분말 180 g을 붓는다. 분말을 균일하게 분포시키고, 커버로 덮는다. 프레스의 플레이트 상에 어셈블리를 놓고, 2분 동안 18000 kg의 조임력, 다음에 40℃ 내지 50℃로 냉각시키는 프로그래밍을 수행한다. 그 다음에 이렇게 얻은 PVC 플라크를 주형으로부터 제거한다.
- [0203] 최종적으로, 마지막 단계에서, 5A 유형의 10개 시험 표본을 상기 기재한 바와 같이 얻은 가소화된 PVC 플라크로부터 환 펀치(hollow punch)를 사용하여 절단한다(시험 표본의 치수 = 길이: 25 mm; 폭: 4 mm; 두께: 2 mm).
- [0204] 후속적으로 이들 시험 표본은 다음의 파라미터를 가지는 Lloyd LR5K 플러스 모델 유형의 인장/압축 시험 기계 상에서의 견인력(traction)을 특징으로 한다: 진행 속도: 50 mm/분; 세포: 5 kN; 일단 시험 표본이 놓이고, 일단 조(jaw)가 그리핑되면, 초기응력을 0으로 리세트한다.
- [0205] 일단 시험이 완료되면, 영률 및 파단 시 연신율(%)을 기록한다.
- [0206] 가소화에 의해 변형된 모든 기계적 특성, 즉 강성률(영률) 및 파단 시 연신 정도를 각각의 시험 조성물에 대해 이하의 표 5에 제시한다.

표 5

가소제	영률(MPa)	파단 시 연신율(%)
IDE	5.0	591
IDE/IDV(비 80/20)	4.6	612
IDE/Santicizer [®] 9500(비 80/20)	4.6	568
IDE/Jayflex [™] MB 10 (비 80/20)	5.7	549
IDE/DBP(비 80/20)	4.9	589
DINP 단독	6.2	551
DINP/IDV (비 80/20)	6.5	529
DINCH 단독	6.7	520
DINCH/IDV (비 80/20)	6.7	490

이들 시험은 DBP 또는 Santicizer[®] 9500과 같은 상업적 젤화 촉진제의 첨가가 가소제로서 IDE를 이용하여 가소화된 PVC의 기계적 특성을 단지 약간 개질시킨다는 것을 나타낸다.

동일한 방법에서, 젤화 촉진제로서 IDV의 첨가는 가소화된 PVC의 기계적 특성을 개질시키지 않는다. IDE/IDV 가소화 조성물에 대해 20% 함량으로 IDV의 첨가는 모듈러스에서 8%의 매우 약간의 하락을 가져오고, 또한 파단 시 연신율에서 3.5%의 약간의 증가를 가져온다. 이들 결과는 DBP를 이용하여 얻은 것과 비슷하다. IDE 이외의 가소제(DINCH, DINP)를 이용하여 동일한 현상을 관찰할 수 있었다. 따라서 IDV의 첨가는 얻은 PVC의 기계적 특성의 악화를 가져오지 않는다. 따라서, 가소화된 폴리머의 기계적 특성을 유지하기 위해 IDV를 사용할 수 있다.

실시예 4: 가소화 조성물의 이동 특성에 대한 효과

시험의 준비:

PVC 시험 표본(40 mm × 40 mm, 두께 2 mm)을 실시예 3에서 생성한 바와 같은 PVC 플라크로부터 절단한다. 상기 표본들을 20℃/65% RH에서 72시간 동안 조건화시킨다. 흡착 지지체(10 cm × 10 cm(100 cm²) Canson 압지)를 이용하여 동일하게 실행한다. 그 다음에 시험 표본 및 흡착 지지체를 정밀 저울 상에서 칭량한다. 후속적으로 가소화된 PVC 시험 표본을 2개의 흡착 지지체 사이에서 이들의 중심에 놓는다. 이 어셈블리를 2개의 유리 플레이트 사이에 위치시키고, 무게 5 kg을 상부에 놓는다. 조합물을 70℃에서 4주 동안 통기 오븐에 넣는다. 4주 후, 시험 표본을 다시 20℃/65% RH에서 2일 동안 조건화시킨다. 최종적으로, 그것들을 재칭량하여 다음과 같은 시험 표본으로부터의 이동도를 결정한다: (오븐 전의 시험 표본 중량 - 오븐 후의 시험 표본 중량) × 100/오븐 전의 시험 표본 중량.

표 6

가소제	이동도(%)
IDE	0.29
IDE/IDV(비 97/3)	0.35
IDE/IDV(비 95/5)	0.35
IDE/IDV(비 90/10)	0.31
IDE/IDV(비 85/15)	0.30
IDE/IDV(비 80/20)	0.29

어떤 가소화된 폴리머에 대한 필수 기준 중 하나는 사용한 가소화 조성물로부터의 이동도이다. 이는 시간에 따른 재료의 특성을 유지하는 것이 요구된다면 최소로 되어야 하기 때문이다.

80/20의 비에서, IDE에 대해 관찰한 정도와 동일한 이동도가 관찰되며; 따라서 이 비에서 IDE와의 배합물로서 IDV에 의해 추가된 이동은 없다. 이는 놀랍게도 그것이 젤화 촉진제로서 거동하고, 이동에 대한 상당한 영향이 예상될 수 있다는 사실의 관점 때문이다. 이는 통상적인 상업적 젤화 촉진제가 사용될 때, 이동도가 크게 증가

되기 때문인데, 다음의 표 7에서 얻고, 조합한 기타 다른 결과에 의해 나타내는 바와 같다.

표 7

가소제	이동도(%)	가소제 단독에 대한 이동도에서의 증가%
IDE 단독	0.29	-
IDE/IDV(비 80/20)	0.29	0%
IDE/Santicizer [®] 9500 (비 80/20)	2.58	790%
IDE/Jayflex [™] MB10 (비 80/20)	0.59	103%
IDE/DBP(비 80/20)	1.15	296%
IDE/DHP(비 80/20)	0.85	193%
DINP 단독	0.13	-
DINP/IDV(비 80/20)	0.20	54%
DINCH 단독	0.19	-
DINCH/IDV(비 80/20)	0.22	16%

이들 시험은 기타 다른 겔화 촉진제에 의해 추가된 이동이 매우 높을 수 있다는 것을 나타낸다. 구체적으로, 이동은 DBP를 이용하여 대략 300% 만큼, DHP를 이용하여 대략 200% 만큼, 그리고 사실상 심지어 Santicizer[®] 9500을 이용하여 대략 800%만큼 증가된다.

또한 본 발명에 따른 겔화 촉진제는 또한 IDE 이외의 가소제(DINP, DINCH)를 이용하여서는 매우 많이 이동하지 않는다는 것을 나타낼 수 있다.

이는 본 발명에 따른 조성물이 폴리머에서 배합된 후에 공지된 겔화 촉진제, 특히 문헌 US 제2007/0027242호에 기재된 것을 사용하는 비교 조성물에 대해 더 적게 이동하는 능력을 가진다는 것을 나타낸다.

실시예 5: 가소제의 저온 빙점에서의 개선

가소제 IDE에 대한 IDV의 첨가 영향을 평가하기 위해 시험을 수행하였다.

온도의 함수로서 가소제의 점성도에서의 변화를 Physica MCR 유동계 유형의 유동계를 사용하여 측정한다. 점성도에서의 변화를 측정하기 위해, 온도의 함수로서 점성 및 탄성률의 측정을 위해 가소제의 점적을 직경 50 mm 및 각도 1° (CP 50-1 기하학)를 가지는 플레이트 상에 놓는다. 온도 구배는 2°C/분이고, 온도 스위프(temperature sweep)은 20°C 내지 -50°C며, 진동 주파수는 1 헤르츠이고, 변형률은 1% 내지 0.1%이다. 측정된 빙점은 시험을 실시한 제품의 상태 온도에서의 변화에 대응하고, 점성 및 탄성률의 크로싱에 대응한다.

빙점의 측정값을 표 8에서 제시한다.

표 8

가소제	빙점 (°C)
IDE	-7
IDE/IDV(비 90/10)	-11
IDE/IDV(비 80/20)	-14

IDV의 첨가는 IDE의 빙점에 대해 상당한 영향을 미친다.

PVC용 가소제는 저장 캐니스터에서 저장되도록 의도된 액체 제품이다. PVC용 가소제는 이것이 사용되는 생산 빌딩 외부에 설치될 수 있다. 그러므로 상대적으로 낮은 빙점(제품이 액체 상태에서부터 냉동 상태로 가기 위해 상태의 변화를 시작하는 온도)을 갖는 가소제에 대한 필요가 있다. 반대의 경우에, 가소제는 절연되어야 하고, 사실상 심지어 열적으로 조절되어야 한다.

그러므로, IDV의 첨가에 의해, 일부 경우에 가소제의 저장을 위해 절연되거나 또는 열적으로 조절된 저장 시스

템을 사용할 필요가 더 이상 없다.

도면

도면1

