

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6821892号
(P6821892)

(45) 発行日 令和3年1月27日 (2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月12日 (2021.1.12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 67/08 (2006.01)

C O 7 C 67/08

C O 7 C 69/82 (2006.01)

C O 7 C 69/82

A

C O 7 C 69/14 (2006.01)

C O 7 C 69/14

C O 7 C 69/003 (2006.01)

C O 7 C 69/003

B

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 7 C 69/003

E

請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-548810 (P2018-548810)
 (86) (22) 出願日 平成29年10月30日 (2017.10.30)
 (65) 公表番号 特表2019-513702 (P2019-513702A)
 (43) 公表日 令和1年5月30日 (2019.5.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2017/012070
 (87) 国際公開番号 W02018/084513
 (87) 国際公開日 平成30年5月11日 (2018.5.11)
 審査請求日 平成30年10月3日 (2018.10.3)
 (31) 優先権主張番号 10-2016-0144514
 (32) 優先日 平成28年11月1日 (2016.11.1)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンポグ, ヨイデロ 128
 (74) 代理人 110000877
 龍華国際特許業務法人
 (72) 発明者 キム、ヒョン キュ
 大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
 イデロ・128 エルジー・ケム・リミ
 テッド内
 (72) 発明者 ムーン、ジョン ジュ
 大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
 イデロ・128 エルジー・ケム・リミ
 テッド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル系組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 下記化学式(1)で表される二安息香酸;
 b) (b-1) 下記化学式(2)で表されるカルボン酸、または
 (b-2) 下記化学式(5)で表される化合物を1種以上含むカルボン酸エステル系物質
 のうちから選択される1以上;及び、
 c) 下記化学式(3)で表される化合物を1種以上含むアルコールを反応させる段階;を含み

、
 前記反応の生成物は、下記化学式(4)で表される化合物を1種以上含む二安息香酸エステル系物質、及び下記化学式(5)で表される化合物を1種以上含むカルボン酸エステル系物質を含むものであり、

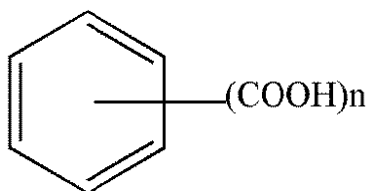
前記反応は触媒を添加する段階を含み、

前記触媒は、酸触媒、金属塩触媒、金属酸化物触媒およびイオン交換樹脂からなる群から選択される1以上であり、

前記酸触媒は、硫酸、塩酸、リン酸、硝酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、およびアルキル硫酸のうちから選択される1以上であるエステル系組成物の製造方法:

[化学式 1]

【化 1】



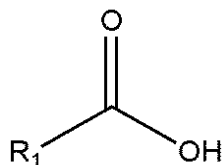
(1)

前記化学式(1)において、 n は2である。

〔化学式 2〕

10

【化 2】



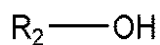
(2)

前記化学式(2)において、 R_1 は炭素数1または2のアルキル基である。

〔化学式 3〕

20

【化 3】

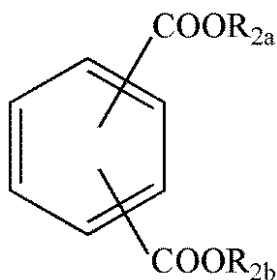


(3)

前記化学式(3)において、 R_2 は、炭素数1から12の線形アルキル基または炭素数3から12の分枝形アルキル基である。

〔化学式 4〕

【化 4】



30

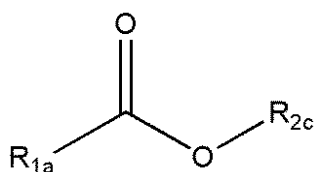
(4)

前記化学式(4)において、 R_{2a} 及び R_{2b} は互いに同一であるか異なっており、それぞれ独立的に線形アルキル基または炭素数3から12の分枝形アルキル基である。

〔化学式 5〕

【化 5】

40



(5)

前記化学式(5)において、前記 R_{1a} は炭素数1または2のアルキル基であり、 R_{2c} は、炭素数1から12の線形アルキル基または炭素数3から12の分枝形アルキル基である。

【請求項 2】

前記化学式(3)から(5)において、 R_2 、 R_{2a} 、 R_{2b} 及び R_{2c} は、炭素数が4から10の線形また

50

は分枝形アルキル基であるものである請求項1に記載のエステル系組成物の製造方法。

【請求項3】

前記化学式(4)及び(5)において、 R_{2a} 、 R_{2b} 及び R_{2c} は、前記化学式(3)の R_2 から由来されたアルキル基であるものである請求項1または2に記載のエステル系組成物の製造方法。

【請求項4】

前記反応後の前記カルボン酸エステル系物質は、前記化学式(1)で表される二安息香酸100重量部に対して11重量部以下のものである請求項1から3のいずれか一項に記載のエステル系組成物の製造方法。

【請求項5】

前記化学式(5)において、 R_{2c} は、前記化学式(3)の R_2 と同一のものである請求項1から4のいずれか一項に記載のエステル系組成物の製造方法。

【請求項6】

請求項1から5のいずれか一項に記載の方法によりエステル系組成物を製造する段階;及び

前記エステル系組成物を精製する段階;を含む可塑剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2016年11月1日付韓国特許出願第10-2016-0144514号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、反応速度及び昇温速度が向上しつつも、エネルギーが節減されたエステル系組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

通常、可塑剤はアルコールがフタル酸及びアジピン酸のようなポリカルボン酸と反応してこれに相応するエステルを形成する。また、人体に有害なフタレート系可塑剤の国内外の規制を考慮し、テレフタレート系、トリメリート系、その他の高分子系などのフタレート系可塑剤を代替することができる可塑剤組成物に対する研究が続いている。

【0004】

一般に、可塑剤はポリ塩化ビニル(PVC)などの樹脂と充填材、安定剤、顔料、防曇剤などさまざまな添加剤を適切に添加して多様な加工物性を付与し、圧出成形、射出成形、カレンダーリングなどの加工法により電線、パイプ、床材料、壁紙、シート、人造皮革、ターポリン、テープ及び食品包装材の業種の製品に至るまで多様な製品の素材として用いられる。

【0005】

現在の可塑剤の市場状況は、フタレート可塑剤に対する環境 이슈により環境に優しい可塑剤の開発が業界で競争的に進められており、最近には、環境に優しい可塑剤の中で汎用製品として使用中にあるジ(2-エチルヘキシル)テレフタレート(DEHTP)の可塑化効率、移行性などの品質劣勢を克服するための新規製品等の開発がなされている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前記のような問題を解決するために考案されたものであって、本発明ではカルボン酸及び/またはカルボン酸エステル系物質を添加し、製造過程で反応速度及び昇温速度を向上させることができ、エネルギーも節減することができるエステル系組成物の製造方法の提供を図る。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

前記課題を解決するため、本発明の一実施形態によれば、a)下記化学式(1)で表される二安息香酸；b)下記化学式(2)で表されるカルボン酸及び下記化学式(5)で表される化合物を1種以上含むカルボン酸エステル系物質からなる群から選択される1以上；及び、c)下記化学式(3)で表される化合物を1種以上含むアルコールを反応させる段階；を含むエステル系組成物の製造方法が提供される。

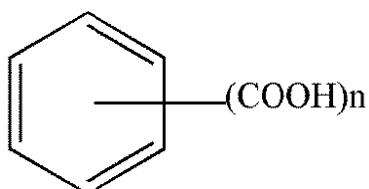
【 0 0 0 8 】

前記反応の生成物は、下記化学式(4)で表される化合物を1種以上含む安息香酸エステル系物質、及び下記化学式(5)で表される化合物を1種以上含むカルボン酸エステル系物質を含むものである。

10

[化学式1]

【 化 1 】



(1)

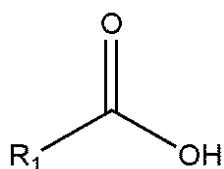
前記化学式(1)において、 n は2である。

20

【 0 0 0 9 】

[化学式2]

【 化 2 】



(2)

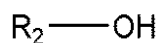
前記化学式(2)において、 R_1 は、炭素数1または2のアルキル基である。

30

【 0 0 1 0 】

[化学式3]

【 化 3 】



(3)

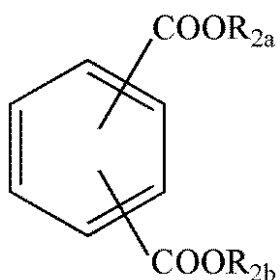
前記化学式(3)において、 R_2 は、炭素数1から12の線形アルキル基または炭素数3から12の分枝形アルキル基である。

【 0 0 1 1 】

[化学式4]

40

【 化 4 】



(4)

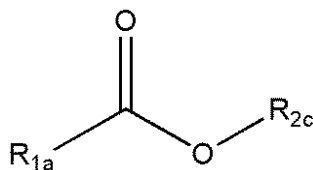
50

前記化学式(4)において、 R_{2a} 及び R_{2b} は互いに同一であるか異っており、それぞれ独立的に線形アルキル基、または炭素数3から12の分枝形アルキル基である。

【0012】

[化学式5]

【化5】



10

(5)

前記化学式(5)において、前記 R_{1a} は炭素数1または2のアルキル基で、 R_{2c} は炭素数1から12の線形アルキル基、または炭素数3から12の分枝形アルキル基である。

【発明の効果】

【0013】

本発明の一実施形態に係るエステル系組成物の製造方法は、可塑剤組成物に適用されるものであって、カルボン酸及び/またはカルボン酸エステル系物質を製造過程で添加することにより、反応速度及び昇温速度を向上することができ、エネルギーも節減することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0014】

【図1】エステル化反応の反応速度を測定したグラフである。

【図2】エステル化反応時の反応温度への昇温速度を測定したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の理解を助けるために、本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】

本明細書及び特許請求の範囲で用いられた用語や単語は通常的且つ辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は、自身の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適宜定義することができるとの原則に立脚して、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

30

【0017】

本発明の一実施形態によれば、下記化学式(1)で表される二安息香酸、化学式(2)で表されるカルボン酸、及び下記化学式(3)で表される化合物を1種以上含むアルコールを準備して反応させる段階を含むエステル系組成物の製造方法が提供される。

【0018】

また、前記反応の生成物は、下記化学式(4)で表される化合物を1種以上含む安息香酸エステル系物質、及び下記化学式(5)で表される化合物を1種以上含むカルボン酸エステル系物質を含む。

【0019】

40

反応物及び生成物

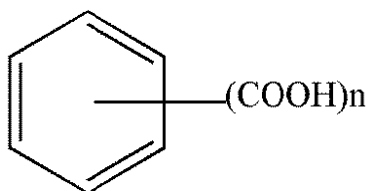
前記反応に参加する化合物、及び反応の生成物に含まれる化合物等で表される化学式(1)から(5)は、具体的に下記の通りであってよい。

【0020】

反応に参加する物質中の1つとして、二安息香酸は下記化学式(1)で表される化合物であってよい。

[化学式1]

【化 6】



(1)

前記化学式(1)において、nは2である。

【0021】

10

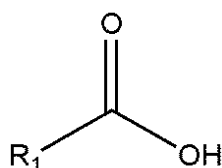
前記化学式(1)は、ベンゼン環に二つのカルボキシル基が結合された二安息香酸系列の物質であって、例えば、フタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸が適用されてよく、好ましくはテレフタル酸が適用されてよい。

【0022】

また、前記二安息香酸と酸混合物を形成する物質としてカルボン酸が適用されてよく、前記カルボン酸は下記化学式(2)で表されてよい。

[化学式 2]

【化 7】



20

(2)

前記化学式(2)において、R₁は炭素数1または2のアルキル基である。

【0023】

前記カルボン酸の例を挙げると、酢酸またはプロピオン酸が適用されてよく、好ましくは酢酸が適用されてよい。

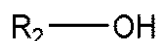
【0024】

前記二安息香酸及びカルボン酸の酸混合物とエステル化反応を行うアルコールは、下記化学式(3)で表される化合物が1種以上含まれたものであってよい。

30

[化学式 3]

【化 8】



(3)

前記化学式(3)において、R₂は、炭素数1から12の線形アルキル基または炭素数3から12の分枝形アルキル基である。

【0025】

前記化学式(3)で表される化合物は、線形または分枝形の1次アルコールであってよく、場合によって、エステル化反応に参加するアルコールが1種だけ適用されるか、2種以上であってよいが、好ましくは1種または2種が適用されてよい。併せて、前記R₂は、好ましくは炭素数が4から10の線形または分枝形アルキル基であってよい。

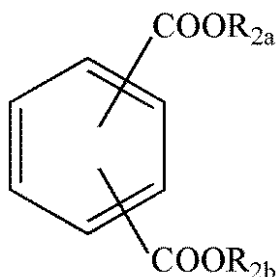
40

【0026】

前記酸混合物とアルコールの反応で製造される物質は、エステル化反応によるエステル系化合物等であり、下記のように下記化学式(4)及び(5)で表されるものであってよい。

[化学式 4]

【化 9】



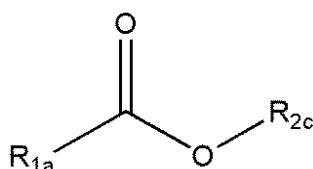
(4)

10

前記化学式(4)において、 R_{2a} 及び R_{2b} は互いに同一であるか異なっており、それぞれ独立的に線形アルキル基または炭素数3から12の分枝形アルキル基である。

【化学式 5】

【化 10】



(5)

20

前記化学式(5)において、前記 R_{1a} は炭素数1または2のアルキル基であり、 R_{2c} は、炭素数1から12の線形アルキル基または炭素数3から12の分枝形アルキル基である。

【0027】

前記化学式(4)で表される化合物を含む二安息香酸エステル系物質は、二安息香酸とアルコールの反応によるものであり、前記化学式(5)で表される化合物を含むカルボン酸エステル系物質は、カルボン酸とアルコールの反応によるものであってよい。

【0028】

それによって、前記化学式(4)及び(5)中の R_{2a} から R_{2c} は、前記化学式(3)で表される化合物の R_2 から由来されたものであってよく、よって、炭素数が同一のアルキル基であってよい。また、前記アルコールとして化学式(3)で表される化合物が2種以上適用されると、前記化学式(4)中の R_{2a} 及び R_{2b} は互いに異なるものが生成されてよく、2種以上を含む二安息香酸エステル系物質が生成されてよく、前記化学式(5)で表されるカルボン酸エステル系物質も同一の反応が起こり得る。

30

【0029】

具体的に、前記化学式(4)で表される化合物は、例えば、イソフタレート、テレフタレートまたはフタレートであってよく、好ましくはテレフタレートであってよい。また、前記化学式(4)で表される化合物を含む二安息香酸エステル系物質は、例えば、単一化合物であってよく、2種以上が混合した混合物質であってよく、1種のアルコールのみ適用されて単一化合物の場合は、前記 R_{2a} と R_{2b} が同一であってよく、例えば、ブチル基、イソブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソノニル基、2-プロピルヘプチル基またはイソデシル基が好ましいといえる。

40

【0030】

また、アルコールが2種以上適用される場合は、 R_{2a} と R_{2b} が互いに異なっても同一であってもよく、2種以上の混合物として二安息香酸エステル系物質が生成されてよく、このとき適用されるアルキル基は前述した通りであってよい。

【0031】

前記化学式(5)で表される化合物も前記化学式(4)で表される化合物と同様に生成されてよく、 R_{2a} 及び R_{2b} で例示したアルキル基は R_{2c} にもそのまま適用されてよい。

【0032】

製造方法

50

【0033】

1) 反応物準備段階

前記エステル系組成物の製造方法は、二安息香酸とアルコールのエステル化反応が行われ、このとき、反応初期段階でカルボン酸及び/またはカルボン酸エステル系物質が添加されてよい。このとき、カルボン酸は二安息香酸とアルコールのうちそれぞれあるいは共に含有されているものであってよく、別に反応前あるいは反応中に添加するものであってよく、カルボン酸エステル系物質は、反応前あるいは反応進行中に任意に投入して反応原料及び生成物と共に含まれてさえいればよく、その添加方法や手順または添加時点などを特別に制限するものではない。

【0034】

10

一例として、前記二安息香酸とカルボン酸は酸混合物をなしてよく、前記カルボン酸は酸混合物の全重量に対して約10重量%以下の量で含ませてよく、または5重量%以下、3重量%以下で含ませてよく、さらに、2重量%以下、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下の量を含ませるものであってよい。酸混合物内にカルボン酸がどの程度の含量であるかは反応に大きな影響を与える要因ではないかもしれないが、生成される物質のうち前記化学式(5)で表される化合物を含むカルボン酸エステル系物質の含量を決定する要素となり得るので、含まれる量を調節する必要がある。

【0035】

前記エステル系組成物の製造方法では、反応物を準備する段階をさまざまな方法を介して行うことができ、一例として、反応生成物である前記化学式(5)で表される化合物を1

20

【0036】

すなわち、酸混合物の形成時にカルボン酸エステル系物質を共に投与し、反応生成物に含まれ得るようにするものであって、特定の役割を担うことができるよう事前に投与する方法が適用されてもよい。

【0037】

また、前記製造方法とまた異なって、酸混合物の形成時に、二安息香酸とカルボン酸ではなく、二安息香酸にカルボン酸エステル系物質を投与して二安息香酸のみでエステル化反応を行い、カルボン酸エステル系物質は特定の役割を担うようにする方法が適用されて

30

【0038】

前述したところのように、如何なる方法で反応物が準備されるかとは無関係に、最終的に反応生成物に含まれる化学式(5)で表される化合物を含むカルボン酸エステル系物質の含量が二安息香酸100重量部に対して11重量部以下であることを満たせばよく、好ましくは8重量部以下であることを満たせばよい。

【0039】

2) エステル化反応段階

前記酸混合物が形成された後には、アルコールとのエステル化反応を行う段階が適用されてよい。前記エステル化反応は直接エステル化反応であって、酸とアルコールの反応で

40

【0040】

前記直接エステル化反応は、より具体的に、アルコールに酸混合物を投入した後、触媒を添加して窒素雰囲気下で反応させる段階；未反応アルコールを除去し、未反応酸を中和させる段階；及び減圧蒸溜により脱水及び濾過する段階；からなされてよい。

【0041】

前記アルコールは、酸混合物100モル%を基準に150から500モル%、200から400モル%、200から350モル%、250から400モル%、あるいは270から330モル%の範囲内で用いられてよい。

【0042】

50

一方、前記触媒は、一例として、硫酸、塩酸、リン酸、硝酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、アルキル硫酸などの酸触媒、乳酸アルミニウム、フッ化リチウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化カルシウム、塩化鉄、リン酸アルミニウムなどの金属塩、ヘテロポリ酸などの金属酸化物、天然/合成ゼオライト、陽イオン及び陰イオン交換樹脂、テトラアルキルチタネート(tetra alkyl titanate)及びそのポリマーなどの有機金属の中から選択される1種以上であってよい。具体的な例として、前記触媒はテトラアルキルチタネートを用いることができる。

【0043】

触媒の使用量は種類に従って異なってよく、一例として均一触媒の場合には、反応物の全100重量%に対して0.01から5重量%、0.01から3重量%、1から5重量%、あるいは2から4重量%の範囲内、さらに不均一触媒の場合には、反応物総量の5から200重量%、5から100重量%、20から200重量%、あるいは20から150重量%の範囲内であってよい。

【0044】

前記直接エステル化反応は、80から270 の温度範囲、好ましくは150から250 の温度範囲で10分から10時間、好ましくは30分から8時間、より好ましくは1から6時間で行われる。

【0045】

製造工程におけるカルボン酸エステル系物質

前記化学式(5)で表される化合物を1種以上含むカルボン酸エステル系物質とアルコールは、それぞれ1種の場合を例に挙げて説明する。

【0046】

酸混合物とアルコールの直接エステル化反応を介して可塑剤組成物を製造する工程では、エステル化反応に参加していない未反応のアルコールは、高い反応温度により反応中に揮発し、揮発されたアルコールは凝縮されて反応に再投入される。このとき、揮発されたアルコールを回収して還流させる工程でエネルギーの消耗が非常に酷く、反応の速度に影響を与え得る要因に該当する。

【0047】

本発明の一実施形態によると、前記カルボン酸の投与により反応工程に有利な役割を担うことができるとの点を提案することができる。

【0048】

具体的に、前記カルボン酸から由来されるカルボン酸エステル系物質は、反応に参加するアルコールとの反応により、あるいは任意投入により反応工程中に存在することができ、このようなカルボン酸物質を含むことにより、より正確にはカルボン酸エステル系物質を含むことにより反応の速度がさらに増加し、還流のための昇温速度もまた上昇し、還流のための加熱時のアルコールの揮発量も低減されることで、エネルギー節減の効果までも見ることができる。

【0049】

より具体的に、反応工程において、カルボン酸の持続的な投与により、反応器内にはカルボン酸エステル系物質が持続的に濃縮されてよく、任意にアルコールの量を増加させない限り、反応に投入されるアルコールの絶対量は減少する。

【0050】

アルコールの絶対量の減少により、エステル化反応に参加するアルコールの当量比の減少で反応の速度が低下する恐れがあるが、アルコールの絶対量の減少とは別に、カルボン酸エステル系物質の平衡反応(解離反応)により酸とアルコールが生成され得る。このとき、平衡反応により生成されるアルコールは、反応に参加するアルコールの相対量補正の効果を通じてアルコール含量の増大と同等な効果をもたらすことができ、平衡反応により生成される酸は、エステル反応の触媒の役割を一部担うことができるので、却って反応の速度が増加し得るという効果を見ることができる。

【0051】

また、反応工程において、前記カルボン酸エステル系物質はアルコールより沸点が高いため、反応温度まで昇温させるとき、反応工程で容易に揮発されずに反応器内に滞留するようになり、滞留されるカルボン酸エステル系物質は、前記で言及された作用を介して反応性を増大させる効果を奏し、アルコールの絶対量が低い関係で、反応温度への昇温時に還流が必要なアルコールの量も低減可能であり、このような複合的な効果で昇温速度も速くなり得る。

【0052】

より具体的に、エステル化合物を製造する過程は、反応工程、精製工程に大きく分けることができ、精製工程で製品のみを分離し、未反応アルコールを含んだ反応原料等は持続的に再使用する作業が成されつつ、数バッチ(batch)から数百のバッチまで再使用される

10

【0053】

反応が行われつつ、前述したところのように、反応器内にカルボン酸エステル系物質が濃縮されてよく、濃縮されたカルボン酸エステル系物質はアルコールとともに回収されて再使用され、回収されたアルコール及びカルボン酸エステル系物質を含んで反応に投入される全体の量が一定であるとき、カルボン酸エステル系物質の濃縮によって反応当量比より追加投入されるアルコールの投入量は持続的に減少するようになる。一般に、追加投入されるアルコールの量が減少すると、反応の速度が減少する現象を見せることがあるが、アルコールと共に投与されたカルボン酸から由来されたカルボン酸エステルや、反応初期に投与されたカルボン酸エステルの作用によりアルコールの超過量投与の効果が見られる

20

【0054】

また、アルコールの揮発量を減少させてエネルギーを節減することができ、アルコールが揮発される量が減って相対的に昇温速度が速くなる反面、反応の速度は低下する恐れがあるが、これはカルボン酸エステル系物質の存在によるアルコールの超過量投与の効果、解離反応による反応助力などの効果で反応の速度まで維持または増加させることができる利点をもたらす得る。

【0055】

前記メカニズムをより適切に適用しようとするならば、好ましくはカルボン酸エステル系物質の沸点がアルコールより高いものであってよく、沸点の差は好ましく約30 以下であってよい。

30

【0056】

もし前記化学式(5)において、 R_{1a} の炭素数が3以上であるか、二重結合が存在するなどにより、前記化学式(3)で表される化合物であるアルコールとの沸点の差があまりに大きくなる場合は、精製工程での分離がアルコールと共になされ得ないことで、別途の分離工程が必要となり得る。

【0057】

また、二安息香酸100重量部に対してカルボン酸エステル系物質が11重量部以下であるのが好ましく、8重量部以下であることが好ましいといえる。もし11重量部を超過する量が存在するようになると、却って反応の速度を低下させる影響をもたらす恐れがある。

40

【0058】

また、場合によっては、前記アセテートがプロピオネートとして適用されてもよく、これは沸点の差により決定されてよく、エステル化反応時に混合アルコールが適用される場合にも、精製工程でスムーズに製品と分離することができる物質であれば、前記のような効果を見ることができる。

【0059】

樹脂組成物

本発明の他の一実施形態によれば、前述したエステル系組成物の製造方法によって製造された組成物は可塑剤として適用されてよく、前記可塑剤と樹脂を含む樹脂組成物が提供される。

50

【0060】

前記樹脂は、当分野に既知の樹脂を用いることができる。例えば、エチレン酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリケトン、ポリスチレン、ポリウレタン、熱可塑性エラストマー及びポリ乳酸の中から選択される1種以上の混合物などを用いることができるが、これに制限されるものではない。

【0061】

前記可塑剤組成物は、前記樹脂100重量部を基準に5から150重量部で含まれてよい。

【0062】

前記樹脂組成物は、充填剤をさらに含むことができる。前記充填剤は、前記樹脂100重量部を基準に0から300重量部、好ましくは50から200重量部、より好ましくは100から200重量部であってよい。

10

【0063】

前記充填剤は、当分野に既知の充填剤を用いることができ、特に制限されない。例えば、シリカ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硬炭、タルク、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及び硫酸バリウムの中から選択される1種以上の混合物であってよい。

【0064】

また、前記樹脂組成物は、必要に応じて安定化剤などのその他の添加剤をさらに含むことができる。前記安定化剤などのその他の添加剤は、一例として、それぞれ前記樹脂100重量部を基準に0から20重量部、好ましくは1から15重量部であってよい。

20

【0065】

前記安定化剤は、例えば、カルシウム-亜鉛の複合ステアリン酸塩などのカルシウム-亜鉛系(Ca-Zn系)安定化剤を用いることができるが、これに特に制限されるものではない。

【0066】

このように製造された可塑剤組成物は、エチレン酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリウレタン、及び熱可塑性エラストマーの中から選択される樹脂100重量部に対し、5から150重量部、40から100重量部、あるいは40から50重量部の範囲内に含んで、コンパウンド処方、シート処方及びプラスチック処方にて効果的な樹脂組成物を提供することができる。

30

【0067】

一例として、前記可塑剤組成物は、電線、床材料、自動車の内装材、フィルム、シート、壁紙あるいはチューブの製造に適用することができる。

【実施例】

【0068】

以下、本発明を具体的に説明するため、実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明に係る実施例は幾つか異なる形態に変形されてよく、本発明の範囲が下記で詳述する実施例に限定されるものとして解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0069】

40

実施例1から5

二安息香酸としてテレフタル酸と、カルボン酸として酢酸とを混合した酸混合物を準備し、前記酸混合物にアルコールとして2-エチルヘキサノールを投与した。前記酸混合物と2-エチルヘキサノールをエステル化反応させ、下記表1に記載されたところのように、2-エチルヘキシルアセテートの含量に従って実施例1から5にした。

【0070】

参照例1

前記実施例1から3と同一の方法で反応を行い、ただし、酢酸を全て除去した後に反応を行い、生成されるアセテートの含量が0の場合を参照例にした。

【表 1】

No.	2-エチルヘキシルアセテートの含量(重量部)*	還流される 2-エチルヘキサノールの総量(kg)	2-エチルヘキサノールの超過量
参照例 1	0	4590kg	5200kg
実施例 1	3.85	3860kg	5000kg
実施例 2	5.76	3480kg	4900kg
実施例 3	7.68	3050kg	4800kg
実施例 4	11.5	2760kg	4600kg
実施例 5	23.0	2450kg	4000kg

* テレフタル酸100重量部基準

【0071】

実験例1: 反応速度の測定

前記実施例1から5、そして参照例に対してエステル化反応の速度を測定し、その結果を図1に示した。

【0072】

一般にテレフタレート物質の製造において、反応終結の時点は酸価を基準とする。反応終結の酸価0.5を基準としたとき、図1に示す通り、2-エチルヘキシルアセテートの含量が8重量部以下である実施例1から3の場合の反応速度が、参照例と同一の水準で速やかに進められたことが確認でき、11重量部を超過する実施例4及び5の場合は、却って反応の速度が低下することが確認できる。これを介し、酢酸から由来される2-エチルヘキシルアセ

【0073】

これは、2-エチルヘキシルアセレートが一定の量で反応組成物に含まれているときには、反応の速度に差し障りがないが、一定の量以上に増加すると、アルコールとアセテートを含んだ全体の追加投入量が同一である重量を基準としたとき、その反応の速度が著しく低くなる現象を示していることを表すものであるといえる。

【0074】

また、2-エチルヘキシルアセレートが含まれていない参照例の場合、アルコールの還流量が相当なので、エネルギーの消耗が大きいとの点もまた間接的に分かる。

【0075】

実施例6、参照例2及び3

二安息香酸としてテレフタル酸と、カルボン酸として酢酸とを混合した酸混合物を準備し、前記酸混合物にアルコールとして2-エチルヘキサノールを投与した。前記酸混合物と2-エチルヘキサノールをエステル化反応させ、アルコールの超過量投与及び2-エチルヘキシルアセテートの含量に従って、2-エチルヘキサノールの超過量が50%の場合を参照例2とし、2-エチルヘキサノールの超過量を35%のみとしたものを参照例3として比較対象とし、2-エチルヘキサノールの超過量が35%で、2-エチルヘキシルアセレートが2-エチルヘキサノールの代わりに15%含まれている場合を実施例6とし、それぞれの昇温速度を測定した結果を図2に示した。

【0076】

実験例2：昇温速度の測定

前記実施例6と参照例2及び3に対してエステル化反応の昇温速度を測定し、その結果を図2に示した。

【0077】

図2は、時間に応じて温度が上昇される程度を測定したものであり、図2に示す通り、酢酸がない場合として参照例2及び3を見ると、2-エチルヘキサノールの超過量に従って昇温の速度が相違し、これは2-エチルヘキサノールの超過量が多い場合、反応温度である約220℃まで昇温させる際に揮発される量が相対的に多く、また絶対量が多いため、昇温速度が遅くなることを確認させる結果である。また、酢酸の存在により2-エチルヘキシルアセテートが含まれている実施例6の場合の昇温される速度が、含まれていない場合と同一であり、絶対的に加熱する量が多いにもかかわらず昇温速度は同等であるとの点を確認し、同量基準で見ると、却って2-エチルヘキシルアセテートが含まれている場合に昇温速度をさらに向上させるとの点を確認できた。

10

【0078】

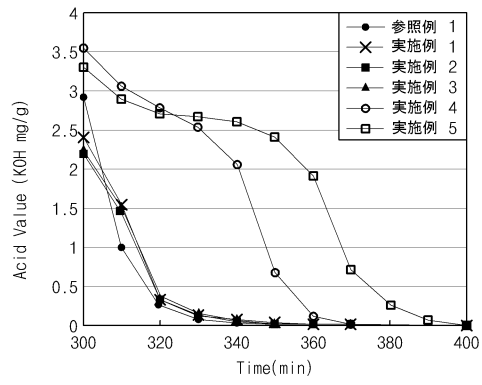
さらに、前記実験例1及び2と図1及び2を全て考慮してみると、2-エチルヘキサノールの追加投入量が少なくなると、昇温速度は上昇するものの、反応速度が遅くなって反応時間が遅延されるが(絶対量の減少による)、2-エチルヘキシルアセテートが工程内に濃縮されて2-エチルヘキサノールとともに反応に参加する場合は昇温速度が速くなる効果であって、反応の速度も速くなり、これによって反応時間が短縮される効果があることが分かる(2-エチルヘキサノールの揮発量低減の効果及び解離平衡反応による反応助力による)。それ

20

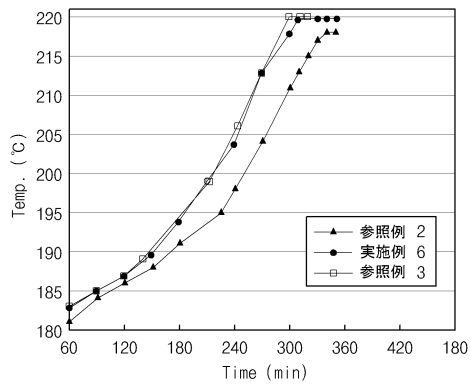
【0079】

以上で本発明の好ましい実施例に対して詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されるものではなく、特許請求の範囲で定義している本発明の基本概念を利用した当業者の多くの変形及び改良形態もまた本発明の権利範囲に属するものである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 5/12 (2006.01) C 0 8 L 101/00
C 0 8 K 5/12

(72)発明者 キム、ジョー ホ
大韓民国・ソウル・ヨンドウンボ - グ・ヨイ - デロ・１２８ エルジー・ケム・リミテッド内
(72)発明者 リー、ミ イェオン
大韓民国・ソウル・ヨンドウンボ - グ・ヨイ - デロ・１２８ エルジー・ケム・リミテッド内

審査官 西澤 龍彦

(56)参考文献 韓国登録特許第１０ - １６６３５８６ (K R , B １)
特開昭 ６ ３ - ０ ５ ７ ５ ５ ０ (J P , A)
国際公開第 ２ ０ ０ ８ / ０ １ ０ ５ ７ ８ (W O , A １)
特表 ２ ０ １ １ - ５ ２ ０ ７ ９ ４ (J P , A)
国際公開第 ２ ０ １ ５ / ０ ６ ３ １ ８ ９ (W O , A １)
特開昭 ５ ３ - １ ２ ７ ４ ３ ７ (J P , A)
特開昭 ６ ０ - ０ ０ ４ １ ５ １ (J P , A)
特開昭 ６ ０ - １ ７ ２ ９ ４ ５ (J P , A)
特表 ２ ０ １ ５ - ５ ０ ４ ９ ５ ０ (J P , A)
国際公開第 ２ ０ １ ５ / １ １ ９ ４ ４ ３ (W O , A １)
特開 ２ ０ ０ ４ - １ ４ ３ １ ７ ７ (J P , A)
国際公開第 ２ ０ １ ７ / ０ ０ ３ ３ ８ ８ (W O , A １)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 C
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
C A S R E A C T (S T N)