



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0108902
(43) 공개일자 2022년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01) C08K 5/12 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/0016 (2013.01)
C08K 5/09 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0011951
(22) 출원일자 2021년01월28일
심사청구일자 2021년01월28일

(71) 출원인
애경케미칼주식회사
서울특별시 마포구 양화로 188, 9층(동교동)
(72) 발명자
조상원
대전광역시 유성구 신성남로 120 애경유화 중앙연구
구소
신철
대전광역시 유성구 신성남로 120 애경유화 중앙연구
구소
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 복합 가소제 조성물, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 폴리염화비닐 수지 조성물.

(57) 요약

본 발명은 복합 가소제 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 폴리염화비닐 수지 조성물에 관한 것으로서, 구체적으로 재생 PET와 2-에틸헥사놀을 에스테르화 교환 반응시켜 얻어진 재생 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트에 대해 PET 올리고머의 함량을 조절하여 종래 사용되던 일반 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 가소제에 비하여 내열성, 내구성, 내브리딩성을 향상시킬 수 있는 복합 가소제 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 폴리염화비닐 수지 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/10 (2013.01)

C08K 5/12 (2013.01)

C08L 27/06 (2013.01)

(72) 발명자

정종환

대전광역시 유성구 신성남로 120 애경유화 중앙연
구소

위성유

대전광역시 유성구 신성남로 120 애경유화 중앙연
구소

김장수

대전광역시 유성구 신성남로 120 애경유화 중앙연
구소

김민수

대전광역시 유성구 신성남로 120 애경유화 중앙연
구소

명세서

청구범위

청구항 1

재생 PET 및 2-에틸헥사놀을 에스테르화 교환 반응시켜 얻어지는 PET올리고머 및 재생 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트를 포함하는 복합 가소제 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 복합 가소제 조성물은 전체 가소제 조성물 함량을 기준으로 0.1 내지 50중량%의 PET 올리고머를 포함하는 복합 가소제 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 PET 올리고머는 삼량체, 이량체 및 일량체에서 선택되는 1종 이상의 성분을 포함하는 것인 복합 가소제 조성물.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항의 복합 가소제 조성물을 포함하는 폴리염화비닐 수지 조성물.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 폴리염화비닐 수지는 스트레이트 레진인 폴리염화비닐 수지 조성물.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 폴리염화비닐 수지에 2차 가소제, 안정제, 충전제, 활제, 난연제, 점도조절제, 발포제, 증진제 및 안료로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 포함하는 폴리염화비닐 수지 조성물.

청구항 7

제 4항에 따른 폴리염화비닐 수지 조성물로부터 제조되는 성형품.

청구항 8

재생 PET 및 2-에틸헥사놀을 촉매 존재 하에서 에스테르화 교환 반응시키는 단계; 2-에틸헥사놀과 에틸렌글리콜을 증류 및 응축시키는 단계; 및 증류라인을 데칸터 하부로 연결하여 물을 통과시켜, 물에 대한 용해성과 비중 차이를 통해 하부층에는 물에 용해된 에틸렌글리콜층, 상부층은 2-에틸헥사놀층이 형성되도록 하여, 2-에틸헥사놀을 분리 및 반응기로 환류시키는 단계;를 포함하는 복합 가소제 조성물 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 복합가소제 조성물은 재생 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 및 전체 가소제 조성물 함량 기준 0.1 내지 50중량%의 PET 올리고머를 포함하는 것인 복합 가소제 조성물 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 촉매는 테트라노말부틸티타네이트인 복합 가소제 조성물 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리염화비닐 수지에 적용되는 복합 가소제 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 폴리염화비닐 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리염화비닐 수지는 경질 또는 연질 특성을 가지며, 성형 가공성이 뛰어나고, 가격 경쟁력이 우수하여 범용적인 효용성으로 여러 응용분야에 적용되고 있다. 하지만, 폴리염화비닐 수지는 단독으로 사용되지 못하고, 다양한 물성 구현을 위하여 가소제와 혼합되어 사용되고 있다.

[0003] 가소제는 폴리염화비닐 수지에 유연성을 부여하고, 가공성 등의 물성을 향상시키는 역할을 한다. 이러한 가소제는 폴리염화비닐 수지를 포함하여 다양한 고분자 수지에 적용됨에 있어서, 수지와의 상용성이 좋고, 가소화 효율이 우수하며, 낮은 휘발성을 가지는 등 다양한 물성을 충족시킬 수 있어야 하며, 그 적용 분야에 요구되는 특성에 따라 다양하게 되었다.

[0004] 일반적으로 가소제는 분자량이 클수록 우수한 내노화성을 가지나 수지와의 상용성이 저하되는 것과 같이 다양한 요구 물성을 균형있게 구현하는 것이 쉽지 않은 경향이 있다. 이에 가소제를 사용하는데 제한적이거나 각종 물성을 충족시키기 위하여 다양한 가소제를 적용함으로써 가소화 효율을 높이는 방향으로 기술 연구개발이 진행되고 있다.

[0005] 한편, 가소제를 수지에 적용하는 제조공정이나 상기 수지를 이용하여 제조된 최종 제품을 사용함에 있어서 가소제는 상온에서는 물론 고온 혹은 저온에서 우수한 물성 구현을 유지할 수 있어야 한다. 즉, 내열성, 내한성을 비롯하여 다양한 온도 영역에서 우수한 내노화성을 구현할 수 있음으로써 장기 내구성, 품질 안정성 및 신뢰성을 확보할 수 있어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 양태는 재생 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 제조 시 PET 올리고머의 함량을 조절하여 일반 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 가소제 대비 내열성, 내수성, 내유성, 내이행성, 및 내브리딩성이 우수한 복합 가소제 조성물, 이를 이용한 폴리염화비닐 수지 조성물을 제공하는데 목적이 있다.

[0007] 또한, 본 발명의 일 양태는 데칸터 구조 변경을 통해 증류 라인을 데칸터 하부에 디핑시키고 데칸터에 물을 투입하여 재생 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 및 PET 올리고머 함량 조절이 가능한 가소제 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 재생 PET 및 2-에틸헥사놀을 에스테르화 교환 반응시켜 얻어지는 PET 올리고머 및 재생 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트를 포함하는 복합 가소제 조성물을 제공한다.

[0009] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 가소제 조성물은 전체 가소제 조성물 함량을 기준으로 0.1 내지 50중량%의 PET 올리고머를 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 PET 올리고머는 삼량체, 이량체 및 일량체에서 선택되는 1종 이상의 성분을 포함할 수 있다.

[0011] 또한 본 발명은 상기 복합 가소제 조성물을 포함하는 폴리염화비닐 수지 조성물을 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리염화비닐 수지는 스트레이트 레진일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리염화비닐 수지에 2차 가소제, 안정제, 충전제, 활제, 난연제, 점도조절제, 발포제, 증진제 및 안료로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 포함할 수

있다.

[0014] 또한 본 발명은 상기 폴리염화비닐 수지 조성물로부터 제조되는 성형품을 제공한다.

[0015] 본 발명은 재생 PET 및 2-에틸헥사놀을 촉매 존재 하에서 에스테르화 교환 반응시키는 단계; 2-에틸헥사놀과 에틸렌글리콜을 증류 및 응축시키는 단계; 및 증류라인을 데칸터 하부로 연결하여 물을 통과시켜, 물에 대한 용해성과 비중 차이를 통해 하부층에는 물에 용해된 에틸렌글리콜층, 상부층은 2-에틸헥사놀층이 형성되도록 하여, 2-에틸헥사놀을 분리 및 반응기로 환류시키는 단계; 를 포함하는 복합 가소제 조성물 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 복합가소제 조성물은 재생 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 및 전체 가소제 조성물 함량 기준 0.1 내지 50중량%의 PET 올리고머를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 테트라노말부틸티타네이트일 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 일 양태에 따른 폴리염화비닐 수지 및 복합 가소제 조성물은 PET 올리고머의 함량을 조절함으로써, 폴리염화비닐 수지의 내열성, 내수성, 내유성, 내이행성, 내브리딩성이 향상되는 효과가 있다.

[0019] 또한 본 발명의 일 양태에 따른 가소제 제조방법은 데칸터 구조 변경을 통해 에틸렌글리콜과 2-에틸헥사놀을 분리 시켜 환류시킴으로써 재생 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 및 PET 올리고머의 함량을 선택적으로 조절하여 폴리염화비닐 수지 및 복합 가소제 조성물의 내열성, 내수성, 내유성, 내이행성, 내브리딩성이 향상되는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하 본 발명에 따른 복합 가소제 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 폴리염화비닐 수지 조성물에 대하여 상세히 설명한다.

[0021] 이때 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일 반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0022] 또한 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0023] 본 발명자는 종래 폴리염화비닐 수지 등과 같은 고분자 수지의 가소제로서 사용되어 온 일반 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 대비 내구성이 강화 내지는 유지된 신규 가소제를 개발하고자 연구를 심화한 결과, 본 발명의 일 양태로서 재생 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트와 PET 올리고머의 조합을 갖는 신규 복합 가소제 조성물 및 이를 적용한 폴리염화비닐 수지를 제조하게 되었다. 이는 PET 올리고머의 함량에 따라 다양한 물성 요구를 만족시킬 수 있으며, 스트레이트 수지에서의 내열성, 내수성, 내유성, 내이행성, 내브리딩성 등의 물성 상승효과를 통해 고분자 수지 조성물의 생산성 및 경제성을 획기적으로 개선할 수 있게 되었다.

[0024] 즉, 본 발명의 일 양태는 재생 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트와 PET 올리고머를 포함하는 복합 가소제 조성물 및 이를 적용한 폴리염화비닐 수지를 제공한다. 이때, 상기 재생 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트와 PET 올리고머는 재생 PET 및 2-에틸헥사놀의 에스테르화 교환 반응을 통해 얻어지는 것이며 종래 산(acid)과 알코올(Alcohol)의 에스테르화 반응을 통해 얻어지는 일반 가소제 대비 이를 적용한 폴리염화비닐 수지 조성물의 내열성, 내수성, 내유성, 내이행성, 내브리딩성 등을 향상시킬 수 있다.

[0025] 이 때, 상기 에스테르화 교환 반응은 TnBT(테트라노말부틸티타네이트) 촉매 하에서 이루어질 수 있지만 이에 한정하지 않는다.

[0026] 상기 복합 가소제 조성물은 전체 가소제 함량의 0.1 내지 50중량%, 바람직하게는 0.5내지 50중량%의 PET 올리고머를 포함하는 것이 물성 상승효과 달성에 유리하다. 보다 바람직하게는 PET 올리고머의 함량이 증가할수록 본 발명이 목적하는 효과의 물성 밸런스를 충족시킬 수 있어 더욱 좋다. 이 때, 상기 PET 올리고머는 삼량체, 이량체 및 일량체에서 선택되는 1종 이상의 성분을 포함할 수 있다.

[0027] 이 때, 상기 PET 올리고머가 상기 삼량체, 이량체 및 일량체를 모두 포함하는 경우에는 상기 삼량체, 이량체 및

일량체는 각각 3 내지 30: 30 내지 70: 25 내지 45의 중량비로 포함되는 것이 바람직하지만 이에 한정하지는 않는다.

[0028] 본 발명에 따른 복합 가소제 조성물은 폴리염화비닐 수지에 적용될 수 있으며, 폴리염화비닐 수지 100 중량부에 복합 가소제 조성물이 10 내지 100 중량부로 포함될 수 있다. 이때, 상기 폴리염화비닐 수지로는 스트레이트 또는 페이스트 수지를 모두 포함할 수 있고, 종계는 스트레이트 PVC 수지가 보다 선호되지만 이에 한정하지 않는다.

[0029] 또한, 상기 폴리염화비닐 수지는 2차 가소제, 안정제, 충전제, 활제, 난연제, 점도조절제, 발포제, 증진제 및 안료로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 양태에서, 상기 복합 가소제 조성물은 폴리염화비닐 수지 이외에도 다양한 고분자 수지와 혼합하여 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 상기 고분자 수지는 크게 제한되는 것은 아니지만, 폴리올레핀 수지, 폴리에스테르 수지, ABS 수지 및 아크릴 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명의 또 다른 양태는 상술한 수지 조성물로부터 제조된 성형품을 제공하는 것이다. 구체적으로, 상기 성형품은 식품포장재, 벽지, 바닥재, 컴파운드, 전선 컴파운드, 시트, 필름, 타포린, 호스, 신발, 실란트, 사무용품, 장갑, 병마개, 매트, 가스켓, 의료용품, 자동차용품, 장난감, 유아용품, 전기기계 부품 등 다양하게 사용될 수 있다.

[0032] 본 발명의 또 다른 양태는 상술한 복합 가소제 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이와 같은 복합 가소제 조성물의 제조방법은 재생 PET, 2-에틸헥사놀을 촉매 존재 하에서 에스테르화 교환 반응시키는 단계; 2-에틸헥사놀과 에틸렌글리콜을 증류 및 응축시키는 단계; 및 증류라인을 데칸터 하부로 연결하여 물을 통과시켜, 물에 대한 용해성과 비중 차이를 통해 하부층에는 물에 용해된 에틸렌글리콜층, 상부층은 2-에틸헥사놀층이 형성되도록 하여, 2-에틸헥사놀을 분리 및 반응기로 환류시키는 단계; 를 포함한다.

[0033] 즉, 상기 복합 가소제 조성물의 제조방법은 데칸터의 구조 변경을 통해 증류 라인을 데칸터 하부에 연결하고 데칸터에 물을 투입하여, 물에 대한 용해도가 우수한 에틸렌글리콜을 하부층에, 물에 대한 용해성이 없고 비중이 낮은 2-에틸헥사놀을 상부층에 분리 시켜 2-에틸헥사놀을 반응기로 환류시킴으로써 재생 복합 가소제 조성물 내의 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 및 PET 올리고머의 함량 조절이 가능하다.

[0034] 이 때, 상기 촉매는 TnBT(테트라노말부틸타네이트)일 수 있지만 이에 한정하지 않는다.

[0035] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0037] [물성측정방법]

[0038] (1) 인장강도 및 신장율

[0039] KS M 3156의 규정에 따라 측정하였다. 인장강도의 단위는 kgf/mm²이고, 신장율의 단위는 %이다.

[0040] (2) 100% 모듈러스

[0041] 시편이 인장에 의해 100% 신장될 때의 인장강도를 측정하였다. 이는 가소화 효율을 의미하고, 100% 모듈러스 값이 낮을수록 재료의 가소화 효율이 우수하다고 판단한다.

[0042] (3) 신장잔율(%)

[0043] 가열형 노화시험기(Geer Oven)에서 113 °C, 168 시간의 노화 조건으로 시편을 방치한 후, 하기 계산식에 따라 신장잔율을 계산하였다. 높을수록 내구성이 우수함을 의미한다.

[0044] 신장잔율 = (노화 후 시편 신장율/노화 전 시편 신장율) × 100

[0045] 계산 결과값이 100%에 가까울수록 노화 전과 유사한 기계적 물성을 가지는 것이며, 이는 초기물성의 유지특성인 내구성이 우수하다는 것을 의미한다. 신장율은 KS M 3156의 규격에 의거하여 측정하였다.

[0046] (4) 가열 후 무게감량(%)

[0047] 가열형 노화시험기(Geer Oven)에서 113 ℃, 168 시간의 노화 조건으로 시편을 방치한 후, 하기 계산식 1에 따라 가열 후 무게감량을 계산하였다. 가열 후 무게감량이 적을수록 내노화성이 우수하다.

[0048] [계산식 1]

[0049] $\text{가열 후 무게감량}(\%) = (\text{노화 전 무게} - \text{노화 후 무게}) / \text{노화 전 무게} \times 100$

[0051] [제조예]

[0052] 재생 PET 1mol, 2-에틸헥사놀 2mol을 반응기에 넣고 촉매인 TnBT(테트라노말부틸타타네이트) 0.003mol 존재 하에 230℃에서 30시간 동안 에스테르화 교환 반응을 시켰다. 반응 종료 후 정제 과정을 통해 PET올리고머가 0.5 중량%, 5중량%, 10중량%, 20중량%, 30중량%, 40중량%, 50중량%로 포함된 재생 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트 복합가소제를 제조하였다.

[0053] 상기 PET올리고머는 삼량체, 이량체 및 일량체가 3 내지 30: 30 내지 70: 25 내지 45의 중량비로 혼합되어 있는 PET올리고머일 수 있다.

[0054] [실시예1 내지 실시예 7]

[0055] 하기 표 1과 같이 복합 가소제 조성물의 PET 올리고머 함량을 달리하여 PVC 시트를 다음과 같이 제조하였다.

[0056] 스트레이트 폴리염화비닐 수지(한화케미칼 P-1000) 100 중량부에 대하여, 하기 표 1과 같은 조성의 복합 가소제 조성물 70 중량부, 안정제(CZ-400, Complex of Ca-Zn organics, 송원산업) 2.5 중량부를 각각 첨가하고, 이를 Two-Roll Mill을 이용하여 175 ℃에서 5분 동안 혼련하였다. 이후, 열프레스(Heating Press)를 이용하여 175 ℃에서 3분 동안 15 MPa의 압력을 가하고, 90 ℃ 이하로 냉각하여 1mm 두께의 시편을 제작하였다. 제작된 시편의 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0058] [비교예 1]

[0059] 하기 표 1과 같이 복합 가소제 조성물에서 PET 올리고머를 포함하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1 내지 7과 동일한 방법으로 시편을 제조하였으며, 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구 분	인장강도	신장율	100% modulus	신장잔율	취발감량	내수성	내유성	내이행	브리딩
	kgf/mm ²	%	kgf/mm ²	%	wt%	wt%	wt%	wt%	Wt%
(비교예1) 디(2-에틸헥실)테레프탈레이트	1.4	368	0.63	75	10.8	0.35	12.10	5.22	1.13
(실시예1) 올리고머0.5%	1.6	366	0.70	78	9.9	0.25	10.50	4.45	0.91
(실시예2) 올리고머5%	1.7	365	0.71	78	9.8	0.17	9.80	3.70	0.78
(실시예3) 올리고머10%	1.7	361	0.72	78	9.6	0.13	8.33	2.91	0.70
(실시예4) 올리고머20%	1.7	353	0.70	81	9.6	0.12	7.97	2.66	0.66
(실시예5) 올리고머30%	1.8	346	0.74	85	9.1	0.11	7.38	2.36	0.61
(실시예6) 올리고머40%	1.8	339	0.78	89	8.5	0.09	6.66	2.01	0.55
(실시예7) 올리고머50%	1.9	331	0.81	92	7.7	0.06	5.95	1.61	0.47

[0063] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 7은 PET 올리고머 함량이 높을수록 일반 디(2-에틸헥실)테레프탈

레이트단독의 경우에 비하여 기계적 물성, 휘발감량분, 내수성, 내유성, 내이행성 및 브리딩 특성에서 우수한 특성을 구현함을 확인할 수 있었다.

[0065] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0066] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.