

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 2월 2일 (02.02.2017)

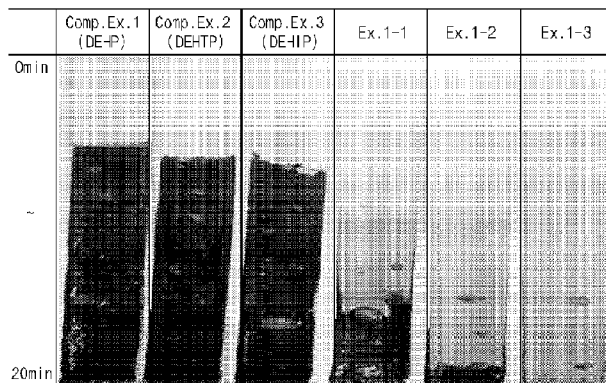


(10) 국제공개번호
WO 2017/018741 A1

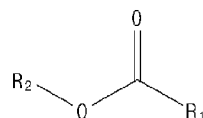
- (51) 국제특허분류: **C08K 5/00** (2006.01) **C08L 101/00** (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/008046
- (22) 국제출원일: 2016년 7월 22일 (22.07.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0105324 2015년 7월 24일 (24.07.2015) KR
10-2016-0092874 2016년 7월 21일 (21.07.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김현규 (KIM, Hyun Kyu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이미연 (LEE, Mi Yeon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 문정주 (MOON, Jeong Ju); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김주호 (KIM, Joo Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정석호 (JEONG, Seok Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: PLASTICIZER COMPOSITION, RESIN COMPOSITION, AND PREPARATION METHODS THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 가소제 조성물, 수지 조성물 및 이들의 제조 방법



AA [화학식 1]



AA ... Chemical formula 1

(57) Abstract: Provided are a plasticizer composition, a method for preparing the same, and a resin composition including the plasticizer composition, the plasticizer composition comprising: an isophthalate-based material; and an epoxy-based alkyl ester compound represented by chemical formula 1, wherein the weight ratio of the isophthalate-based material to the epoxy-based alkyl ester compound is 99:1 to 1:99, and the epoxy-based alkyl ester compound comprises a single compound or a mixture including at least two kinds of compounds. (In chemical formula 1, R1 is an alkyl group having eight to 20 carbon atoms or an alkyl group containing at least one epoxy group, and R2 is an alkyl group having four or eight carbon atoms.) The present invention can provide: a plasticizer capable of improving physical properties required when used as a plasticizer for a resin composition, such as tensile strength, migration resistance, and heating loss, by ameliorating inferior physical properties caused by structural limitations; and a resin composition including the plasticizer.

(57) 요약서: 이소프탈레이트계 물질; 및
[다음 쪽 계속]



하기 화학식 1로 표시되는 에폭시계 알킬 에스테르 화합물;을 포함하고, 상기 이소프탈레이트계 물질 대 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 중량비는 99:1 내지 1:99이며, 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 단일 화합물 또는 2종 이상이 포함된 혼합물인 것인 가소제 조성물 및 그 제조방법과 상기 가소제 조성물을 포함하는 수지 조성물을 제공한다. (상기 화학식 1에서, R1은 탄소수 8 내지 20의 알킬기 또는 1 이상의 에폭시기를 함유하는 알킬기이고, R2는 탄소수 4 또는 8의 알킬기이다.) 본 발명은 구조적인 한계로 인해 발생되던 불량한 물성들을 개선함으로써 수지 조성물의 가소제로서 사용시 요구되는 인장강도, 내이행성, 가열감량 등의 물성을 개선시킬 수 있는 가소제 및 이들을 포함한 수지 조성물을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 가소제 조성물, 수지 조성물 및 이들의 제조 방법

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
- [2] 본 출원은 2015년 07월 24일자 한국 특허 출원 제10-2015-0105324호 및 2016년 07월 21일자 한국 특허 출원 제10-2016-0092874호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 가소제 조성물, 수지 조성물 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

[6]

배경기술

- [7] 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.

[8]

- [9] 한편, 바닥재, 벽지, 시트, 자동차 내외장재, 필름, 전선 등의 제품을 제조하기 위해서는 이행성, 가열감량, 인장, 신율 및 가소화 효율 등을 고려하여 적절한 가소제를 사용하여야 한다. 이러한 다양한 사용 영역에서 업종별 요구되는 특성인 인장강도, 신율, 내광성, 이행성, 젤링성 등에 따라 PVC 수지에 가소제, 충전제, 안정제, 점도저하제, 분산제, 소포제, 발포제 등을 배합하게 된다.

[10]

일례로, PVC에 적용 가능한 가소제 조성물 중, 가격이 저렴한 디에틸헥실테레프탈레이트를 적용할 경우, 가소화 효율이 낮고 가소제의 흡수 속도가 상대적으로 느리며, 내광성 및 이행성도 양호하지 않았다.

[11]

이에 상기 디에틸헥실테레프탈레이트보다 우수한 제품 등의 신규 조성물의 제품을 개발함으로써, 염화비닐계 수지에 대한 가소제로서 최적 적용할 수 있는 기술에 대한 연구가 계속 필요한 실정이다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 이에 본 발명자들은 가소제에 대한 연구를 계속하던 중 구조적인 한계로 인해 발생되던 불량한 물성들을 개선할 수 있는 가소제 조성물을 확인하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[14]

[15] 즉, 본 발명의 목적은 수지 조성물의 가소제로서 사용시 시트 등의 처방에서 요구되는 가소화 효율, 이행성, 겔링성, 내광성 등의 물성을 개선시킬 수 있는 가소제와 그 제조 방법 및 이들을 포함한 수지 조성물을 제공하려는데 있다.

[16]

과제 해결 수단

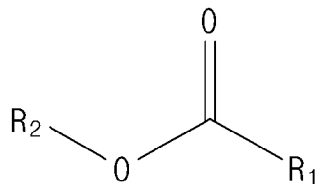
[17]

상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이소프탈레이트계 물질; 및 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시계 알킬 에스테르 화합물;을 포함하고, 상기 이소프탈레이트계 물질 대 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 중량비는 99:1 내지 1:99이며, 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 단일 화합물 또는 2 종 이상이 포함된 혼합물인 것인 가소제 조성물이 제공된다.

[18]

[화학식 1]

[19]



[20]

상기 화학식 1에서, R1은 탄소수 8 내지 20의 알킬기 또는 1 이상의 에폭시기를 함유하는 알킬기이고, R2는 탄소수 4 또는 8의 알킬기이다.

[21]

상기 이소프탈레이트계 물질 대 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 중량비는 95:5 내지 5:95인 것일 수 있다.

[22]

상기 이소프탈레이트계 물질은 디(2-에틸헥실)이소프탈레이트(DEHIP), 디이소노닐이소프탈레이트(DINIP) 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다.

[23]

상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 요오드가가 4 g I₂/100 g미만인 것일 수 있다.

[24]

상기 에폭시화 알킬 에스테르 화합물은 에폭시화 인덱스(Epoxidation Index, E.I.)가 1.5 이상인 것일 수 있다.

[25]

상기 가소제 조성물은 에폭시화 오일을 더 포함할 수 있다.

[26]

상기 에폭시화 오일은 상기 이소프탈레이트계 물질 및 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 혼합 중량 100 중량부 대비, 1 내지 100 중량부를 포함하는 것일 수 있다.

[27]

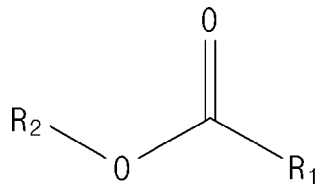
상기 에폭시화 오일은 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 에폭시화 피마자유(epoxidized castor oil), 에폭시화 아마인유(epoxidized linseed oil), 에폭시화 팜유(epoxidized palm oil), 에폭시화 스테아르산(epoxidized stearic acid), 에폭시화 올레산(epoxidized oleic acid), 에폭시화 톨유(epoxidized tall oil) 및 에폭시화 리놀산(epoxidized linoleic acid)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다.

[28]

- [29] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이소프탈레이트계 물질을 얻는 단계; 에폭시화 오일과 탄소수가 4 또는 8인 1차 알킬 알코올을 에스테르화 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 얻는 단계; 및 상기 이소프탈레이트계 물질 및 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 99:1 내지 1:99의 중량비로 혼합하는 단계;를 포함하고, 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 단일 화합물 또는 2 종 이상의 혼합물인 것인 가소제 조성물의 제조방법이 제공된다.

[30] [화학식 1]

[31]



- [32] 상기 화학식 1에서, R1은 탄소수 8 내지 20의 알킬기 또는 1 이상의 에폭시기를 함유하는 알킬기이고, R2는 탄소수 4 또는 8의 알킬기다.
- [33] 상기 1차 알킬 알코올은 부틸 알코올, 이소부틸 알코올, 2-에틸헥실 알코올 및 옥틸 알코올로 이루어진 군에서 선택된 1 이상인 것일 수 있다.
- [34] 상기 이소프탈레이트계 물질은 이소프탈산과 탄소수 4 내지 12인 1차 알킬 알코올 중에서 선택된 1 종 이상의 알코올의 직접 에스테르화 반응을 통하여 제조되는 것일 수 있다.
- [35] 상기 탄소수가 4 내지 12인 1차 알킬 알코올은 2-에틸헥실 알코올, 옥틸 알코올 및 이소노닐 알코올로 이루어진 군에서 선택된 1 이상인 것일 수 있다.
- [36] 상기 에폭시화 오일은 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 에폭시화 피마자유(epoxidized castor oil), 에폭시화 아마인유(epoxidized linseed oil), 에폭시화 팜유(epoxidized palm oil), 에폭시화 스테아르산(epoxidized stearic acid), 에폭시화 올레산(epoxidized oleic acid), 에폭시화 톨유(epoxidized tall oil) 및 에폭시화 리놀산(epoxidized linoleic acid)로 이루어진 군에서 선택된 1 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [37] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 수지 100 중량부; 및 전술한 가소제 조성물 5 내지 150 중량부;를 포함하는 수지 조성물이 제공된다,
- [38] 상기 수지는 에틸렌 초산 비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리케톤, 폴리염화비닐, 폴리스타이렌, 폴리우레탄 및 열가소성 엘라스토머로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인 것일 수 있다.

[39]

발명의 효과

- [40] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은, 수지 조성물에 사용할 경우, 우수한 가소화 효율 및 인장강도와 신율 뿐만 아니라, 내이행성 및 내취발성

등의 우수한 물성을 제공할 수 있으며, 특히 가소화 효율, 흡수속도 등이 우수하고 식물성 원료 사용에 따른 친환경 가소제가 요구되는 수지 제품에 적합하게 사용될 수 있다.

[41]

도면의 간단한 설명

[42] 도 1은 실시예 및 비교예의 시료들에 대하여 열안정성을 테스트한 결과를 촬영한 이미지이다.

[43] 도 2는 실시예 및 비교예의 시료들에 대하여 열안정성을 테스트한 결과를 촬영한 이미지이다.

[44]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[45] 실시예

[46] 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.

[47]

[48] **제조예 1: DEHIP의 제조**

[49] 냉각기, 콘덴서, 디캔터, 환류 펌프, 온도 컨트롤러, 교반기 등을 갖춘 4구의 3리터 반응기에 정제 이소프탈산(purified isophthalic acid; IPA) 498.0 g, 2-에틸헥실알코올(2-EH) 1170 g (IPA: 2-EH의 몰비 (1.0): (3.0)), 촉매로써 티타늄계 촉매(TIPT, tetra isopropyl titanate)를 1.54 g(TPA 100 중량부에 대해 0.31 중량부)을 투입하고, 약 170°C까지 서서히 승온시켰다. 약 170°C 근처에서 생성수 발생이 시작되었으며, 반응 온도 약 220°C, 상압 조건에서 질소 가스를 계속 투입하면서 약 4.5 시간 동안 에스테르 반응을 수행하고 산가가 0.01에 도달하면 반응을 종결한다.

[50] 반응 완료 후, 미반응 원료를 제거하기 위해서 감압하에서 증류추출을 0.5 내지 4 시간 동안 실시한다. 일정 함량 수준 이하로 미반응 원료를 제거하기 위해 스팀을 사용하여 감압하에서 0.5 내지 3 시간 동안 스팀추출을 시행하고, 반응액 온도를 약 90°C로 냉각하여, 알칼리 용액을 이용하여 중화 처리를 실시한다. 추가로, 수세를 실시할 수도 있으며, 이후 반응액을 탈수하여 수분을 제거한다. 수분이 제거된 반응액에 여재를 투입하여 일정시간 교반한 다음, 여과하여 최종적으로 디(2-에틸헥실)이소프탈레이트 1326.7 g(수율: 99.0 %)을 얻었다.

[51]

[52] **제조예 2: 에폭시화 지방산 부틸 에스테르(eFABE)의 제조**

[53] 반응 원료로서 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil) 500 g과 부탄올 490 g을

사용하여, 트랜스 에스테르화 반응을 수행하였고, 최종적으로 에폭시화 부틸 소이에이트 510 g(수율: 95%)을 얻었다.

[54]

[55] 제조예 3: 에폭시화 지방산 2-에틸헥실 에스테르(eFAEHE)의 제조

[56] 부탄올 490 g 대신 2-에틸헥실 알코올 490 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 에폭시화 2-에틸헥실 소이에이트 584 g(수율: 95%)을 얻었다.

[57]

[58] 상기 제조예 1 내지 3에서 제조된 물질들을 이용하여 하기 표 1 내지 3과 같이 실시예 및 비교예를 구성하였다.

[59] [표1]

	IP계 물질	eFAAE 물질	혼합 중량비
실시예 1-1	DEHIP	eFABE	7:3
실시예 1-2	DEHIP	eFABE	5:5
실시예 1-3	DEHIP	eFABE	3:7
실시예 1-4	DEHIP	eFAEHE + eFABE(5:5)	7:3
실시예 1-5	DEHIP	eFAEHE	7:3
실시예 1-6	DEHIP	eFAEHE	5:5
실시예 1-7	DEHIP	eFAEHE	3:7

[60]

[61] [표2]

	IP계 물질	eFAAE 물질	혼합 중량비	제3조성
실시예 2-1	DEHIP	eFAEHE	7:3	ESO(70중량 부)
실시예 2-2	DEHIP	eFAEHE	7:3	ESO(30중량 부)

[62]

[63] [표3]

	제1조성	제2조성	혼합 중량비
비교예 1	DEHP	-	-
비교예 2	DEHTP	-	-
비교예 3	DEHIP	-	-
비교예 4	DEHIP	eFAME	9:1
비교예 5	DEHIP	eFAME	7:3
비교예 6	DEHIP	eFAME	5:5
비교예 7	DEHIP	eFAME	3:7
비교예 8	DEHIP	eFAME	1:9

[64]

[65] 실험예 1: 시편 제작 및 성능 평가

[66] 상기의 실시예 및 비교예의 가소제 조성물을 이용하여 실험용 시편을 제작하였다. 상기 시편 제작은 ASTM D638을 참조하여, PVC 100 중량부에 가소제 40 중량부, 안정제 (BZ-153T) 3 중량부를 믹서(mixer)에서 98°C 하에 700 rpm 하에서 배합한 다음 롤 밀로 160°C에서 4 분간 작업하고, 프레스로 180°C에서 저압 2.5분, 고압 2분 동안 작업 후, 1 내지 3 T 시트를 제작하였다. 각 시편을 사용하여 다음과 같은 물성 시험을 수행하였다.

[67]

[68] <시험 항목>

[69] 경도(hardness) 측정

[70] ASTM D2240을 이용하여, 25°C에서의 쇼어(shore "A")경도를 측정하였다.

[71]

[72] 인장강도(tensile strength) 측정

[73] 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 측정하였다. 인장강도는 다음과 같이 계산하였다:

[74] $\text{인장 강도(kgf/cm}^2\text{)} = \text{로드(load) 값(kgf)} / \text{두께(cm)} \times \text{폭(cm)}$

[75]

[76] 신율(elongation rate) 측정

[77] 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, 신율을 다음과 같이 계산하였다:

[78] $\text{신율 (\%)} = \text{신장 후 길이} / \text{초기 길이} \times 100$ 으로 계산하였다.

[79]

[80] 이행 손실(migration loss) 측정

[81] KSM-3156에 따라 두께 2 mm 이상의 시험편을 얻었고, 시험편 양면에 PS Plate를 붙인 후 1 kgf/cm²의 하중을 가하였다. 시험편을 열풍 순환식 오븐(80°C)에서 72 시간 동안 방치한 후 꺼내서 상온에서 4 시간 동안 냉각시켰다. 그런 후 시험편의 양면에 부착된 PS를 제거한 후 오븐에 방치하기 전과 후의 중량을 측정하여 이행손실량을 아래와 같은 식에 의하여 계산하였다.

[82] $\text{이행손실량}(\%) = \{(\text{상온에서의 시험편의 초기 중량} - \text{오븐 방치후 시험편의 중량}) / \text{상온에서의 시험편의 초기 중량}\} \times 100$

[83]

[84] 가열 감량(volatile loss) 측정

[85] 상기 제작된 시편을 100°C에서 72시간 동안 작업한 후, 시편의 무게를 측정하였다.

[86] $\text{가열 감량}(\text{중량}\%) = (\text{초기 시편 무게} - (\text{100°C, 72시간 작업 후 시편 무게})) / \text{초기 시편 무게} \times 100$ 으로 계산하였다.

[87]

[88] 흡수 속도 측정

[89] 흡수속도는 77°C, 60rpm의 조건 하에서, Planetary mixer(Brabender, P600)를 사용하여 수지와 에스테르 화합물이 서로 혼합되어 믹서의 토크가 안정화되는 상태가 되는데 까지 소요된 시간을 측정하여 평가하였다.

[90]

[91] 열안정성 측정

[92] 제작된 시편을 매티스 오븐(Mathis oven)에서 230°C로 가열하여 시편의 연소된 정도를 확인하였다.

[93]

[94] 상기의 시편들을 상기 항목에 의거하여 성능을 평가한 결과를 하기의 표 4 내지 6에 나타내었고, 내열성 평가 결과를 도 1에 나타내었다.

[95] [표4]

	경도(Shore "A")	인장강도(kg/cm ²)	신율(%)	이행손실(%)	가열감량(%)	흡수속도(sec)
실시예 1-1	84.1	237.2	326.6	4.02	3.32	4:35
실시예 1-2	83.0	233.4	334.5	3.88	3.70	3:52
실시예 1-3	81.5	229.7	324.9	3.76	4.31	3:27
실시예 1-4	84.7	240.8	321.5	3.88	3.25	4:40
실시예 1-5	85.2	245.0	317.1	3.68	3.23	4:55
실시예 1-6	84.9	244.1	323.7	3.94	3.30	4:53
실시예 1-7	84.3	246.1	320.2	4.16	3.05	4:28

[96]

[97] [표5]

	경도(Shore "A")	인장강도(kg/cm ²)	신율(%)	이행손실(%)	가열감량(%)	흡수속도(sec)
실시예 2-1	84.0	256.7	324.0	1.21	1.52	5:08
실시예 2-2	84.5	250.4	321.6	1.45	1.88	4:50

[98]

[99] [표6]

	경도(Shore "A")	인장강도(kg/cm ²)	신율(%)	이행손실(%)	가열감량(%)	흡수속도(sec)
비교예 1	86.0	224.6	287.1	1.75	5.61	4:50
비교예 2	88.0	240.3	306.4	4.12	2.34	6:31
비교예 3	87.1	231.9	305.9	3.86	3.32	5:50
비교예 4	83.7	226.3	304.5	4.23	4.09	5:05
비교예 5	82.3	228.0	305.1	6.56	5.71	3:20
비교예 6	80.8	230.1	305.7	7.98	7.90	2:35
비교예 7	79.2	230.9	308.9	9.34	9.13	2:03
비교예 8	78.0	231.7	309.1	11.87	12.90	1:43

[100]

[101] 상기 표 4 내지 6을 참조하면, 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 첨가하지 않은 비교예 1 내지 3의 경우, 기존에 범용 제품으로 사용되던 물질로서, 기본적인

물성은 우수하나 가격 경쟁력이나, 한정된 용도, 또는 환경 문제 등의 문제를 갖고 있는 물질이며, 이를 실시예들과 비교하여 보면, 실시예들의 시편은 이들과 거의 동등 이상의 기계적인 물성(인장강도 및 신율)을 갖고 있고, 흡수 속도 측면이나 가소화 효율에서 상당한 개선이 이루어졌고, 이행손실이나 가열감량의 경우에도 개선되었음을 확인할 수 있다.

[102] 또한, 에폭시계 알킬 에스테르 화합물 중 탄소수가 4 또는 8인 것이 아닌 에폭시화 메틸 에스테르 화합물을 사용한 비교예 4 내지 8의 경우, 가소화 효율과 신율이 개선될 여지가 있기는 하나, 이행 특성과 가열 감량의 경우 그 함량에 따라 상당한 차이점을 보이고 있고, 사용이 어려울 정도로 열악한 수준을 보이고 있음을 확인할 수 있으나, 실시예 1-1 내지 1-7의 탄소수 4 또는 8인 것을 사용한 경우에는 기본적인 인장강도나 신율은 물론, 특히 가열 감량이나 이행 손실 특성에서 상당한 개선이 이루어짐을 확인할 수 있다.

[103] 이를 통해서, 이소프탈레이트계 물질과 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 혼용하여 사용하되, 에폭시계 알킬 에스테르 화합물 중 알킬의 탄소수를 4 또는 8인 것을 사용하는 경우에는 기계적인 물성의 개선뿐만 아니라, 이행 특성이나 가열감량 특성에서 상당한 수준의 개선이 있다는 점을 확인할 수 있다.

[104] 그리고, 실시예 2-1 및 2-2의 경우, 인장강도와 신율 뿐만 아니라, 이행손실이나 가열감량에서 비교예들에 비해서는 물론 우수성을 보이고 있으며, 실시예 1-1 내지 1-7 보다도 개선이 이루어지고 있음을 확인할 수 있다.

[105] 이를 통해서, 추가적으로 에폭시화 오일을 함께 적용하는 경우에는 물성 보완이 더욱 이루어짐을 확인할 수 있다.

[106] 나아가, 도 1 및 2를 참조하는 경우, 비교예의 단독 가소제들에 비하여 실시예들을 이용한 시편의 경우에는 열안정성의 개선이 이루어질 수 있다는 점을 확인할 수 있는데, 비교예 1 내지 3의 경우, 시편이 전부 연소되어 검게 그을린 것을 확인할 수 있고, 실시예 1-1 내지 1-3과 실시예 1-5, 1-6 및 2-2의 경우에는 비교예에 비하여 연소의 정도가 상당히 적다는 것을 확인할 수 있다.

[107]

발명의 실시를 위한 형태

[108] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[109]

[110] 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.

[111] 본 명세서에서 사용되는 용어 "부틸"은 탄소수가 4개인 알킬기를 의미하고, 직쇄 및 분지쇄를 모두 포함하는 용어로 사용될 수 있으며, 예를 들면, n-부틸,

이소부틸, 또는 t-부틸일 수 있으나, 바람직하게는 n-부틸 또는 이소부틸일 수 있다.

- [112] 본 명세서에서 사용되는 용어 "옥틸" 및 "2-에틸헥실"은 탄소수가 8개인 알킬기로서, 2-에틸헥실의 약어로 옥틸이 혼용될 수 있고, 경우에 따라서는 직쇄 알킬기인 옥틸을 의미할 수 있으나, 분지쇄 알킬기인 2-에틸헥실을 의미하는 것으로 해석될 수 있다.

[113]

[114] 가소제 조성물

- [115] 본 발명의 일 실시예에 따르면 이소프탈레이트계 물질; 및 에폭시계 알킬 에스테르 화합물;을 포함하고, 상기 이소프탈레이트계 물질 대 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 중량비는 99:1 내지 1:99 이며, 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 단일 화합물 또는 2 종 이상이 포함된 혼합물인 것인 가소제 조성물이 제공된다.

- [116] 상기 이소프탈레이트계 물질이 포함된 가소제 조성물을 제공할 수 있다. 구체적으로, 상기 이소프탈레이트계 물질은 조성물 총 중량 기준으로 1 내지 99 중량%, 20 내지 99 중량%, 40 내지 99 중량%, 50 내지 95 중량% 또는 60 내지 90 중량% 등의 범위에서 선택된 함량이 적용될 수 있다.

- [117] 상기 이소프탈레이트계 물질은 디(2-에틸헥실)이소프탈레이트(DEHIP), 디이소노닐이소프탈레이트(DINIP) 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 디(2-에틸헥실)이소프탈레이트일 수 있다.

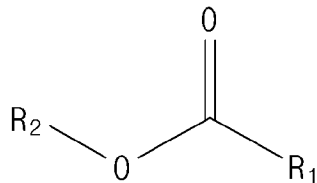
- [118] 상기 조성 비율은 에스테르화 반응으로 생성되는 혼합 조성 비율일 수 있고, 특정 화합물을 부가적으로 더 혼합하여 의도된 조성 비율일 수 있으며, 원하는 물성에 맞도록 혼합 조성 비율을 적절히 조절할 수 있다.

[119]

- [120] 상기 가소제 조성물은 이소프탈레이트계 물질을 포함하며, 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 포함한다. 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있으며, 요오드가(Iodine Value, I.V.)가 4 g I₂/100 g 미만일 수 있다.

- [121] [화학식 1]

[122]



- [123] 상기 화학식 1에서, R1은 탄소수 8 내지 20의 알킬기 또는 1 이상의 에폭시기를 포함하는 알킬기이고, R2는 탄소수 4 또는 8의 알킬기이다.

- [124] 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 옥시란가(Oxirane Value, O.V.)이 6.0% 이상일 수 있으며, 6.3% 이상일 수 있고, 바람직하게는 6.5% 이상일 수 있다.

또한, 상기 옥시란가는 상기 화학식 1에서 R1으로 표시되는 치환기가 함유하고 있는 에폭시기의 수에 따라 변화될 수 있고, 적정법에 의하여 측정될 수 있고, 시료와 산 용액을 이용한 ASTM D1562-04의 방법에 의하여 측정되는 것일 수 있다.

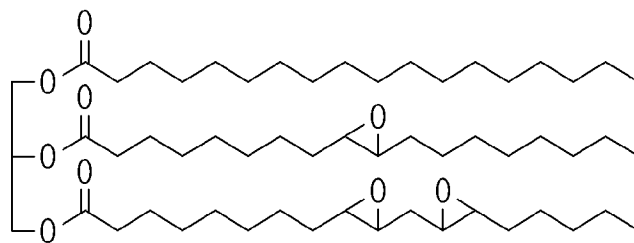
- [125] 또한, 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 상기 요오드가가 4 g I₂/100 g 미만일 수 있지만, 바람직하게는 3.8 I₂/100 g 이하일 수 있다. 상기 요오드가는 분자 내 존재하는 이중 결합의 함유량을 나타내는 것으로서, 상기 이중 결합의 요오드화를 통하여 적정법으로 측정되는 값으로부터 도출되는 것일 수 있다.
- [126] 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 측정되는 요오드가와 옥시란가가 가소제 조성물에 적용될 경우 중요한 요소가 될 수 있다. 특히, 요오드가의 수치가 4 g I₂/100 g 이상이 나오는 경우, 수지와 의 상용성이 현저하게 저하되어 가소제 용도로의 사용이 불가할 수 있으며, 부수적으로는 요오드가가 4 g I₂/100 g 미만인 경우 인장 강도와 신율, 흡수속도 등의 기계적, 물리적 물성도 함께 개선될 수 있다. 또한, 옥시란가 역시 요오드가와 유사한 기술적 의의를 갖고 유사한 영향을 미칠 수 있다.
- [127] 상기 요오드가는 이중 결합의 함유량을 나타낼 수 있고, 상기 이중 결합의 함유량은 식물성 오일의 에폭시화 또는 지방산 알킬 에스테르의 에폭시화 등 에폭시화 반응이 수행된 후 잔존하고 있는 이중 결합의 함유량일 수 있다. 즉, 옥시란가와 요오드가는 에폭시화가 어느 정도 수행되었는지에 대한 지표일 수 있어서, 서로 일정 부분 연관될 수 있으며, 이론적으로는 서로 반비례하는 관계가 될 수 있다.
- [128] 그러나, 실질적으로 식물성 오일이나 지방산 알킬 에스테르의 이중 결합은 물질마다 다양할 수 있으므로 상기 두 파라미터는 정확하게 반비례 관계 또는 트레이드 오프(trade off) 관계를 형성하는 것은 아니며, 두 물질 사이에서 요오드가가 더 높은 물질이 옥시란가도 동시에 더 높을 수도 있다. 따라서, 가소제 조성물에는 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 요오드가 및 옥시란가가 전술한 범위를 만족하는 것을 적용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [129] 한편, 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 에폭시화 인덱스(Epoxidation Index, E.I.)는 1.5 이상인 것일 수 있다.
- [130] 전술한 바와 같이, 요오드가 및 옥시란가의 관계가 상기와 같으나, 그와 동시에 에폭시화 인덱스가 1.5 이상인 것을 만족하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 '에폭시화 인덱스'는 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 요오드가에 대한 옥시란가의 비율로서, 에폭시화 반응으로 에폭시화 된 이중 결합과 반응하지 않은 잔존 이중 결합의 비율일 수 있다.
- [131] 상기와 같이 옥시란 함량이 작거나, 요오드가가 커서 에폭시화 인덱스가 1.5 보다 작게 되는 경우, 또는 에폭시화 자체가 이루어지지 않은 경우에는 경도가 상승하여 가소화 효율이 크게 열화될 수 있고, 이행 손실 및 가열 감량 특성도 크게 열화될 우려가 있다.

- [132] 구체적으로, 상기 에폭시화 인덱스는 요오드가에 대한 옥시란가의 비율(옥시란가/요오드가)로서 1.5 이상인 것일 수 있다. 즉, 에폭시계 알킬 에스테르의 옥시란가를 요오드가로 나눈 값이 1.5 이상인 경우에는 보다 최적화된 가소제 조성물을 얻을 수 있으며, 구체적으로 수지와와의 상용성이 좋아지는 경향을 가질 수 있다.
- [133] 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 에폭시화 지방산 알킬 에스테르(epoxidized Fatty Acid Alkyl Ester, eFAAE)일 수 있고, 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시될 수 있으며, 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 '알킬'은 탄소수가 4 또는 8인 것일 수 있다.
- [134] 그러나, 본 발명에서는 상기 화학식 1에서 R2의 탄소수는 4 내지 8일 수 있으며, 바람직하게, 부틸기 또는 2-에틸헥실기일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 2 종 이상이 포함되어 혼합 조성물을 형성할 수 있고, 2 종 이상이 포함되는 경우에는 탄소수가 4인 것과 탄소수가 8인 것의 혼합물인 경우가 바람직할 수 있고, 상기 화학식 1의 R2의 탄소수가 4 또는 8인 경우에는 흡수 특성이 우수하여 젤링 현상을 저감할 수 있고, 가공성이 개선될 수 있으며, 기본적인 인장강도나 신율과 같은 기계적 물성도 우수할 수 있고, 특히 이행성이나 가열감량 특성에서 우수성을 보일 수 있다.
- [135] 여기서, 상기 가소제 조성물 내에 이소프탈레이트계 물질과 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 중량비로 99:1 내지 1:99로 포함되는 것일 수 있고, 99:1 내지 20:80, 또는 99:1 내지 40:60일 수 있으며, 바람직하게는 95:5 내지 50:50, 또는 90:10 내지 60:40의 비율로 포함되는 것일 수 있다.
- [136] 상기와 같이, 이소프탈레이트계 물질과 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 혼합한 가소제 조성물을 적용하는 경우에는 인장강도와 신율이 우수할 수 있고, 이행성과 가열 감량에 있어서 개선된 효과를 볼 수 있으며, 흡수 속도를 제어할 수 있어 가공성도 함께 향상될 수 있다.
- [137]
- [138] 가소제 조성물의 제조방법
- [139] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이소프탈레이트계 물질을 얻는 단계; 에폭시화 오일과 탄소수가 4 또는 8인 1차 알킬 알코올을 에스테르화 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 얻는 단계; 및 상기 이소프탈레이트계 물질 및 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 99:1 내지 1:99의 중량비로 혼합하는 단계;를 포함하고, 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 단일 화합물 또는 2 종 이상의 혼합물인 것인 가소제 조성물의 제조방법이 제공된다.
- [140] 이소프탈레이트계 물질과 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 얻는 단계는 각각 수행될 수 있으며, 상기 물질들은 직접 에스테르화 반응 및/또는 트랜스 에스테르화 반응을 통해 제조될 수 있다.

- [141] 상기 이소프탈레이트계 물질은 이소프탈산과 탄소수 8 내지 10인 1차 알킬 알코올 중에서 선택된 알코올이 반응하는 직접 에스테르화 반응을 통해서 제조될 수 있다. 또한, 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 에폭시화 오일과 탄소수 4 또는 8인 1차 알킬 알코올의 트랜스 에스테르화 반응으로 제조될 수 있다.
- [142] 상기 탄소수가 8 내지 10인 1차 알킬 알코올은 2-에틸헥실 알코올, 옥틸 알코올 및 이소노닐 알코올로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [143] 또한, 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 제조하는 원료로 사용되는 탄소수가 4 또는 8인 1차 알킬 알코올은 부틸 알코올, 이소부틸 알코올, 2-에틸헥실 알코올 및 옥틸 알코올로 이루어진 군에서 선택된 1 이상인 것일 수 있다. 이 경우 상기 알코올의 알킬기는 반응이 완료된 후의 상기 화학식 1로 표시되는 에폭시계 알킬 에스테르 화합물에서, 화학식 1의 R2에 해당되는 것일 수 있다.
- [144] 상기 에폭시화 오일은, 예를 들면, 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 에폭시화 피마자유(epoxidized castor oil), 에폭시화 아마인유(epoxidized linseed oil), 에폭시화 팜유(epoxidized palm oil), 에폭시화 스테아르산(epoxidized stearic acid), 에폭시화 올레산(epoxidized oleic acid), 에폭시화 툴유(epoxidized tall oil), 에폭시화 리놀산(epoxidized linoleic acid), 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 식물성 오일을 에폭시화 반응을 통하여, 일정량의 에폭시기를 도입한 화합물일 수 있다.
- [145] 상기 에폭시화 오일은 예를 들면, 하기 화학식 2로 표시될 수 있으며, 한 분자 내 3 개의 에스테르기가 포함되어 있을 수 있고, 일정량의 에폭시기가 함유되어 있을 수 있다.

[146] [화학식 2]

[147]



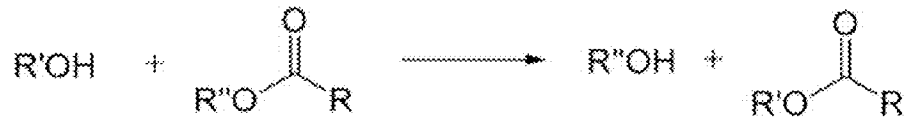
- [148] 상기 화학식 2로 표시되는 에폭시화 오일은 하나의 예시에 해당되는 것이다.
- [149] 또한, 상기 에폭시화 오일은 요오드가가 4 g I₂/100 g 미만일 수 있는데, 이 요오드가는 트랜스 에스테르화 반응 동안 변동될 가능성이 낮아 생성물인 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 요오드가와 거의 동등한 수준일 수 있으며, 이에 관한 특징은 전술한 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 요오드가와 동일하다.
- [150] 상기 에폭시화 오일과 탄소수 4 또는 8인 알킬 알코올이 트랜스 에스테르화

반응을 하게 되면, 상기 3 개의 에스테르기가 모두 분리될 수 있으며, 그에 따라 알코올의 알킬기가 새로이 결합된 3 종 이상의 에폭시계 에스테르 화합물이 형성될 수 있다.

- [151] 본 발명에서 사용되는 "트랜스-에스테르화 반응"은 하기 반응식 1과 같이 알코올과 에스테르가 반응하여 이하 반응식 1에서 나타나듯이 에스테르의 R"가 알코올의 R'와 서로 상호교환되는 반응을 의미한다:

[152] [반응식 1]

[153]



- [154] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 트랜스 에스테르화 반응이 이루어지면 알코올의 알콕사이드가 에스테르계 화합물에 존재하는 에스테르(RCOOR")기와 치환되어 R"알코올이 발생된다. 일반적인 식물성 오일의 경우, 알코올과 치환반응을 통해 글리세롤이 분리되어 발생되게 되며, 지방산 알킬 체인은 R'알코올의 체인을 갖는 에스테르 조성물이 생성될 수 있다. 또한, 상기 트랜스 에스테르화 반응은 산 및 알코올간 에스테르화 반응과 비교하여 폐수 문제가 야기되지 않고 반응속도가 빠르다는 장점이 있다.

[155]

- [156] 일반적으로 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 제조하는 트랜스 에스테르화 반응은 예를 들어 아래와 같은 조건 하에 수행될 수 있다.

- [157] 상기 트랜스 에스테르화 반응은 40 내지 230, 바람직하게는 50 내지 200, 더욱 바람직하게는 70 내지 200의 반응 온도 하에서 10분 내지 10시간, 바람직하게는 30분 내지 8시간, 더욱 바람직하게는 1 내지 4 시간에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 및 시간 범위 내에서 원하는 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 효과적으로 얻을 수 있다. 이때, 상기 반응 시간은 반응물을 승온 후 반응 온도에 도달한 시점부터 계산될 수 있다.

- [158] 또한, 상기 트랜스-에스테르화 반응 후 생성된 다가 알코올과 반응 부산물 및 미반응 알코올을 반응 부산물을 분리, 수세 및 증류시켜 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [159] 상기 정제 과정은 구체적으로, 상기 트랜스 에스테르화 반응 이후 80 내지 100°C의 온도로 일정시간 냉각 및 정치하는 단계를 수행할 수 있고, 이 경우 층 분리가 일어나는데, 상층에는 에폭시계 알킬 에스테르 및 알코올이 포함될 수 있으며, 하층에는 글리세롤과 기타 부산물들이 포함될 수 있다. 다음으로, 촉매를 중화하기 위하여 촉매 중화용 수용액을 투입함으로써 중화 및 수세를 유도할 수 있다.

- [160] 상기 중화 및 수세 과정은 부산물이 주로 포함된 하층을 먼저 분리한 후 수행할 수 있고, 중화 및 수세 과정에서 하층의 부산물들을 물에 용해시켜 배출할 수도

있으며, 이후 반복적인 수세 과정을 거친 후에 미반응 알코올과 수분을 회수 및 제거할 수 있다.

- [161] 다만, 상기 트랜스 에스테르화 반응에 사용하는 알코올의 탄소수에 따라서 상기 중화 및 수세 과정을 달리하여야 할 필요성이 발생할 수 있다.
- [162] 예를 들어, 탄소수가 4인 부탄올을 사용하는 경우 중화 및 수세 과정을 바로 수행하게 되면 폐수 발생 문제가 있어서 부탄올을 증류하여 우선 제거하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 이 경우에는 축매의 활성이 남아 있기 때문에 부산물인 글리세롤과 생성물인 에폭시계 알킬 에스테르가 역반응하여 다시 디글리세라이드 또는 트리글리세라이드 등의 에폭시화 오일 유사 물질을 생성할 수 있는 이중적인 문제점도 내포할 수 있기 때문에, 공정의 설계를 유의할 필요가 있다.
- [163] 또한, 다른 예로, 탄소수가 8개인 2-에틸헥실 알코올을 사용하는 경우에는 2-에틸헥실 알코올이 물에 대한 용해도가 낮아서, 폐수의 발생 문제가 없으며, 따라서, 이 경우에는 중화 및 수세 후에 알코올을 제거하는 경우, 하층의 부산물 층을 제거한 후 중화 및 수세하는 경우 모두 치명적인 문제 없이 진행할 수 있다는 장점이 있을 수 있다.
- [164] 또한, 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 제조하는 경우, 사용하는 축매의 종류나, 함량에 따라서, 제조되는 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 물성이 변화될 수 있으며, 반응 시간이나, 에폭시화 오일과 반응시키는 1차 알킬 알코올의 함량에 따라서도 제품의 물성이나, 수율 또는 품질이 변형될 수 있다.
- [165] 구체적으로, 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 제조하는 과정에서는 축매로써 NaOMe를 사용하는 것이 바람직하며, 수산화 나트륨이나 수산화 칼륨과 같은 축매와 비교하여, 제조되는 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 색상이 기준에 미치지 못할 수 있고, 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 에폭시화 인덱스, 옥시란 함량 등이 목적하는 수치가 나오지 않을 우려가 있다.
- [166] 또한, 상기의 축매는 반응 원료인 에폭시화 오일 총 중량 대비 0.1 내지 2.0 중량%, 바람직하게 0.1 내지 1.0 중량%로 포함되는 것이 반응 속도 측면에서 가장 효과적일 수 있고, 이 범위를 벗어나는 경우 축매의 함량 조절 실패로 인해 에폭시화 인덱스 등의 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 품질 기준을 충족시키지 못할 수 있다.
- [167] 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물 제조시, 에폭시화 오일과 1차 알킬 알코올의 투입량도 중요한 요소일 수 있는데, 상기 1차 알킬 알코올의 경우 에폭시화 오일 대비 30 내지 100 중량부를 투입하는 것이 좋고, 30 중량부 미만의 경우에는 효율적인 반응이 진행되지 않아 잔류 에폭시화 오일이나 에폭시화 오일의 2량체화 물질 등의 불순물이 과도하게 잔존할 수 있으며, 100 중량부 이상에서는 정제 공정에서 제품보다 분리하여야 할 알코올 잔량이 더 많아 공정 중 에너지 및 공정 효율성의 문제가 발생할 우려가 있다.

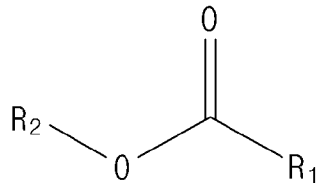
[168]

- [169] 상기와 같이 이소프탈레이트계 물질과 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 제조한 후에는 이를 혼합하는 단계를 수행할 수 있다. 혼합 비율은 99:1 내지 1:99의 범위 내에서 적의 선택될 수 있고, 전술한 혼합 중량비가 적용되어 혼합되는 것일 수 있다.
- [170]
- [171] 또한, 본 발명에 따른 가소제 조성물은 이소프탈레이트계 물질과 에폭시계 알킬 에스테르 화합물 외에도 추가로 에폭시화 오일을 더 포함할 수 있다.
- [172] 상기 이소프탈레이트계 물질과 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 혼합 가소제 조성물의 경우, 다양한 물성들 중에서 상대적으로 내열 특성이 우수하지 못할 수 있고, 이러한 내열 특성은 상기 에폭시화 오일을 더 포함함으로써 보완이 가능하다.
- [173] 상기 에폭시화 오일은, 예컨대, 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 에폭시화 피마자유(epoxidized castor oil), 에폭시화 아마인유(epoxidized linseed oil), 에폭시화 팜유(epoxidized palm oil), 에폭시화 스테아르산(epoxidized stearic acid), 에폭시화 올레산(epoxidized oleic acid), 에폭시화 툴유(epoxidized tall oil), 에폭시화 리놀산(epoxidized linoleic acid) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 에폭시화 대두유(ESO), 또는 에폭시화 아마인유(ELO)가 적용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [174] 또한, 상기 에폭시화 오일은 이소프탈레이트계 물질과 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의 혼합 중량 100 중량부 대비, 1 내지 100 중량부가 포함될 수 있고, 바람직하게는 10 내지 100 중량부가 포함될 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 100 중량부가 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서 포함시키는 경우에 기계적 물성과 내열 특성 사이에서 적절히 우수한 물성을 갖는 가소제 조성물을 얻을 수 있다.
- [175] 나아가, 이소프탈레이트계 제품과 에폭시화 오일을 혼용하여 사용하는 경우에는 가소제 조성물의 전체적인 어는점을 더욱 낮출 수 있어서, 에폭시계 가소제 조성물의 어는점에 비하여 더욱 낮은 어는점을 갖게 되므로, 동절기에도 사용상 제약이 없는 가소제 조성물을 제공할 수 있다.
- [176]
- [177] 수지 조성물
- [178] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 수지 100 중량부; 및 전술한 가소제 조성물 5 내지 150 중량부;를 포함하는 수지 조성물이 제공된다.
- [179] 상기 수지는 에틸렌 초산 비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리케톤, 폴리염화비닐, 폴리스타이렌, 폴리우레탄, 및 열가소성 엘라스토머 중에서 선택된 1 종 이상의 수지일 수 있고, 상기 가소제 조성물은 상기 수지 100 중량부에 대하여, 5 내지 150 중량부, 40 내지 100 중량부, 혹은 40 내지 50 중량부 범위 내로 포함되어 컴파운드 처방, 시트 처방 및 플라스틱졸 처방에 모두 효과적인 수지 조성물을 제공할 수 있다.

- [180] 상기 수지 조성물은 전술한 바와 같은 가소제 조성물을 포함함으로써, 바닥재, 벽지, 자동차 내장재, 시트, 필름, 호스 또는 전선 등의 다양한 용도에 적용될 수 있고, 인장강도와 신율, 그리고 가소화 효율 및 가열 감량과 같은 기본적인 기계적 물성 또한 기존의 가소제와 동등 수준 이상의 물성을 나타낼 수 있다.
- [181] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 수지 조성물은 충전제를 더 포함할 수 있다.
- [182] 상기 충전제는 상기 수지 100 중량부를 기준으로 0 내지 300 중량부, 바람직하게는 50 내지 200 중량부, 더욱 바람직하게는 100 내지 200 중량부일 수 있다.
- [183] 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.
- [184] 상기 수지 조성물은 필요에 따라 안정화제 등의 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [185] 상기 안정화제 등의 기타 첨가제는 일례로 각각 상기 수지 100 중량부를 기준으로 0 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 15 중량부일 수 있다.
- [186] 사용될 수 있는 안정화제는 예를 들어 칼슘-아연의 복합 스테아린산 염 등의 칼슘-아연계(Ca-Zn계) 안정화제를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

청구범위

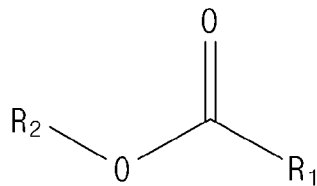
- [청구항 1] 이소프탈레이트계 물질; 및 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시계 알킬 에스테르 화합물;을 포함하고,
상기 이소프탈레이트계 물질 대 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의
중량비는 99:1 내지 1:99 이며, 상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은
단일 화합물 또는 2 종 이상이 포함된 혼합물인 것인 가소제 조성물.
[화학식 1]



- 상기 화학식 1에서,
R1은 탄소수 8 내지 20의 알킬기 또는 1 이상의 에폭시기를 함유하는
알킬기이고, R2는 탄소수 4 또는 8의 알킬기이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 이소프탈레이트계 물질 대 에폭시계 알킬 에스테르 화합물의
중량비는 95:5 내지 20:80인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 이소프탈레이트계 물질은 디(2-에틸헥실)이소프탈레이트(DEHIP),
다이소노닐이소프탈레이트(DINIP), 또는 이들의 혼합물인 것인 가소제
조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 요오드가 4 g I₂/100 g미만인
것인 가소제 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 에폭시화 알킬 에스테르 화합물은 에폭시화 인덱스(Epoxidation
Index, E.I.)가 1.5 이상인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
에폭시화 오일을 더 포함하는 것인 가소제 조성물.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 에폭시화 오일은 이소프탈레이트계 물질 및 에폭시계 알킬
에스테르화합물의 혼합 중량 대비 1 내지 100 중량부로 포함되는 것인
가소제 조성물.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 에폭시화 오일은 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 에폭시화
피마자유(epoxidized castor oil), 에폭시화 아마인유(epoxidized linseed oil),

에폭시화 팜유(epoxidized palm oil), 에폭시화 스테아르산(epoxidized stearic acid), 에폭시화 올레산(epoxidized oleic acid), 에폭시화 툴유(epoxidized tall oil) 및 에폭시화 리놀산(epoxidized linoleic acid)로 이루어진 군에서 선택된 1 이상을 포함하는 것인 가소제 조성물.

- [청구항 9] 이소프탈레이트계 물질을 얻는 단계;
에폭시화 오일과 탄소수가 4 또는 8인 1차 알킬 알코올을 에스테르화 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 얻는 단계; 및
상기 이소프탈레이트계 물질 및 에폭시계 알킬 에스테르 화합물을 99:1 내지 1:99의 중량비로 혼합하는 단계;를 포함하고,
상기 에폭시계 알킬 에스테르 화합물은 단일 화합물 또는 2 종 이상의 혼합물인 것인 가소제 조성물의 제조방법.
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R1은 탄소수 8 내지 20의 알킬기 또는 1 이상의 에폭시기를 함유하는 알킬기이고, R2는 탄소수 4 또는 8의 알킬기다.

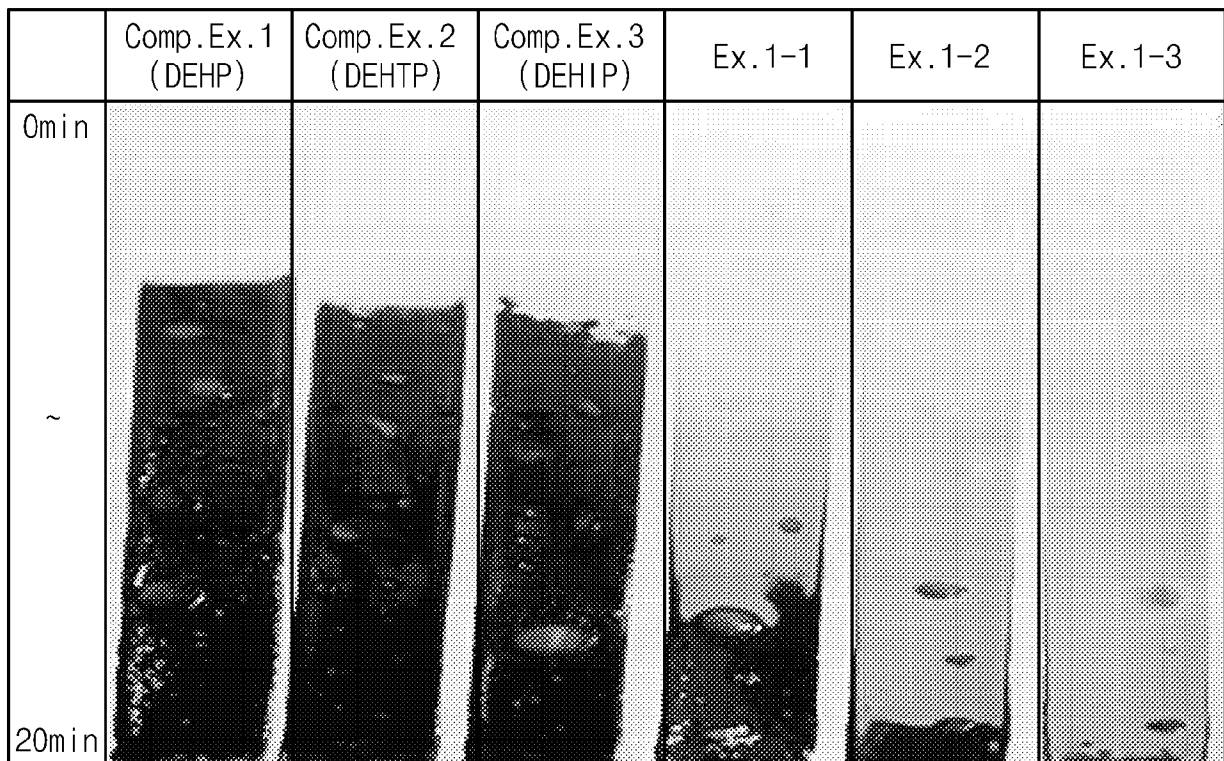
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 탄소수가 4 또는 8인 1차 알킬 알코올은 부틸 알코올, 이소부틸 알코올, 2-에틸헥실 알코올 및 옥틸 알코올로 이루어진 군에서 선택된 1 이상인 것인 가소제 조성물의 제조방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 이소프탈레이트계 물질은 이소프탈산과 탄소수 8 내지 10인 1차 알킬 알코올 중에서 선택된 알코올의 직접 에스테르화 반응을 통하여 제조되는 것인 가소제 조성물의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 탄소수가 8 내지 10인 1차 알킬 알코올은 2-에틸헥실 알코올, 옥틸 알코올 및 이소노닐 알코올로 이루어진 군에서 선택된 것인 가소제 조성물의 제조방법.
- [청구항 13] 제9항에 있어서,
상기 에폭시화 오일은 에폭시화 대두유(epoxidized soybean oil), 에폭시화 피마자유(epoxidized castor oil), 에폭시화 아마인유(epoxidized linseed oil), 에폭시화 팜유(epoxidized palm oil), 에폭시화 스테아르산(epoxidized stearic acid), 에폭시화 올레산(epoxidized oleic acid), 에폭시화 툴유(epoxidized tall oil) 및 에폭시화 리놀산(epoxidized linoleic acid)로

이루어진 군에서 선택된 1 이상을 포함하는 것인 가소제 조성물의 제조방법.

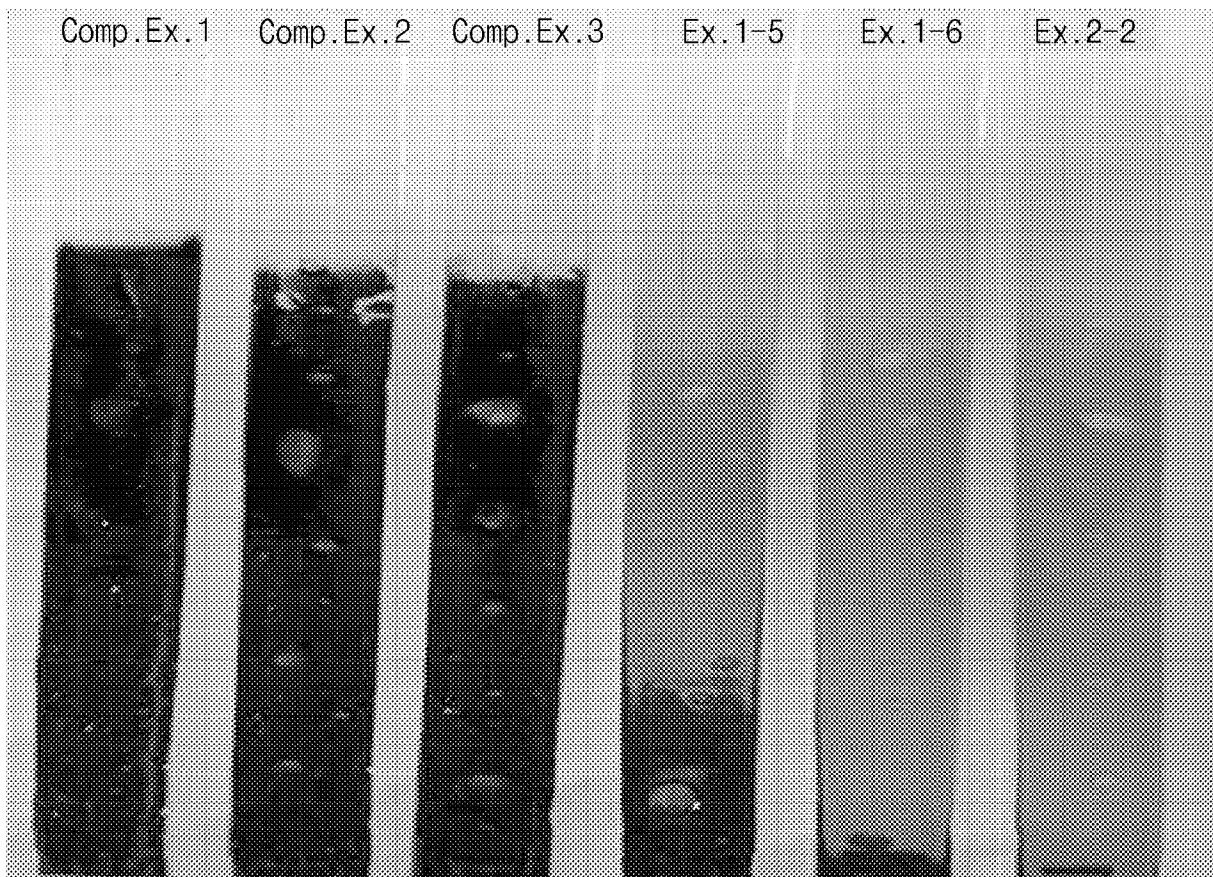
[청구항 14] 수지 100 중량부; 및 제1항의 가소제 조성물 5 내지 150 중량부;를 포함하는 수지 조성물.

[청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 수지는 에틸렌 초산 비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리케톤, 폴리염화비닐, 폴리스타이렌, 폴리우레탄 및 열가소성 엘라스토머로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인 것인 수지 조성물.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/008046**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/12(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 5/00; C08J 3/18; C08K 5/10; B29C 47/00; H01B 7/00; C08K 5/12; B32B 5/02; C08K 5/15; C08L 101/00

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) & Keywords: epoxy butyl ester, isophthalate, plasticizer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0116371 A (GALATA CHEMICALS, LLC.) 02 October 2014 See paragraphs [0024], [0027]-[0028], [0044]-[0045], [0053], [0102], [0116]-[0117], [0152]; claims 1, 10, 35; and table 7.	1-15
Y	US 3011999 A (PARKER, John A. et al.) 05 December 1961 See column 3, lines 69-74.	1-15
A	US 2012-0085568 A1 (EATON, Robert F.) 12 April 2012 See paragraph [0008]; and claims 1-3.	1-15
A	US 2015-0112008 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 23 April 2015 See paragraphs [0008], [0075]; and claim 8.	1-15
A	US 2008-0318042 A1 (KUSEK, Walter W.) 25 December 2008 See paragraphs [0044]-[0046].	1-15



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

“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

20 OCTOBER 2016 (20.10.2016)

Date of mailing of the international search report

20 OCTOBER 2016 (20.10.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/008046

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0116371 A	02/10/2014	AR 088344 A1	28/05/2014
		CA 2851637 A1	18/04/2013
		CN 103975011 A	06/08/2014
		EP 2766420 A1	20/08/2014
		EP 2766420 A4	19/08/2015
		HK 1201284 A1	28/08/2015
		JP 2014-528513 A	27/10/2014
		MX 2014004463 A	14/04/2015
		SG 10201508216W A	27/11/2015
		SG 11201401469R A	30/07/2014
		US 2014-0309345 A1	16/10/2014
		US 9321901 B2	26/04/2016
		WO 2013-055961 A1	18/04/2013
US 3011999 A	05/12/1961	NONE	
US 2012-0085568 A1	12/04/2012	BR P10905919 A2	23/06/2015
		CA 2715287 A1	20/08/2009
		CA 2715287 C	05/01/2016
		CN 102007176 A	06/04/2011
		CN 103351478 A	16/10/2013
		CN 103351478 B	03/06/2015
		EP 2245089 A1	03/11/2010
		EP 2245089 B1	16/05/2012
		JP 2011-512442 A	21/04/2011
		JP 5261504 B2	14/08/2013
		KR 10-2010-0127216 A	03/12/2010
		KR 10-2016-0030328 A	16/03/2016
		MX 2010008963 A	24/02/2011
		TW 200940609 A	01/10/2009
		US 8557139 B2	15/10/2013
		WO 2009-102877 A1	20/08/2009
US 2015-0112008 A1	23/04/2015	NONE	
US 2008-0318042 A1	25/12/2008	BR P10615127 A2	03/05/2011
		CA 2619981 A1	01/03/2007
		CN 101247944 A	20/08/2008
		EP 1934037 A1	25/06/2008
		JP 2009-505866 A	12/02/2009
		KR 10-2008-0055800 A	19/06/2008
		US 2007-0006961 A1	11/01/2007
		WO 2007-025288 A1	01/03/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08K 5/00(2006.01)i, C08K 5/12(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08K 5/00; C08J 3/18; C08K 5/10; B29C 47/00; H01B 7/00; C08K 5/12; B32B 5/02; C08K 5/15; C08L 101/00

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) & 키워드: 에폭시 부틸 에스테르, 이소프탈레이트, 가소제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0116371 A (갈라타 케미컬스, 엘엘씨) 2014.10.02 단락 [0024], [0027]-[0028], [0044]-[0045], [0053], [0102], [0116]-[0117], [0152]; 청구항 1, 10, 35; 및 표 7 참조.	1-15
Y	US 3011999 A (PARKER, JOHN A. 등) 1961.12.05 컬럼 3, 라인 69-74 참조.	1-15
A	US 2012-0085568 A1 (EATON, ROBERT F.) 2012.04.12 단락 [0008]; 및 청구항 1-3 참조.	1-15
A	US 2015-0112008 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 2015.04.23 단락 [0008], [0075]; 및 청구항 8 참조.	1-15
A	US 2008-0318042 A1 (KUSEK, WALTER W.) 2008.12.25 단락 [0044]-[0046] 참조.	1-15

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 10월 20일 (20.10.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 10월 20일 (20.10.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0116371 A	2014/10/02	AR 088344 A1 CA 2851637 A1 CN 103975011 A EP 2766420 A1 EP 2766420 A4 HK 1201284 A1 JP 2014-528513 A MX 2014004463 A SG 10201508216W A SG 11201401469R A US 2014-0309345 A1 US 9321901 B2 WO 2013-055961 A1	2014/05/28 2013/04/18 2014/08/06 2014/08/20 2015/08/19 2015/08/28 2014/10/27 2015/04/14 2015/11/27 2014/07/30 2014/10/16 2016/04/26 2013/04/18
US 3011999 A	1961/12/05	없음	
US 2012-0085568 A1	2012/04/12	BR PI0905919 A2 CA 2715287 A1 CA 2715287 C CN 102007176 A CN 103351478 A CN 103351478 B EP 2245089 A1 EP 2245089 B1 JP 2011-512442 A JP 5261504 B2 KR 10-2010-0127216 A KR 10-2016-0030328 A MX 2010008963 A TW 200940609 A US 8557139 B2 WO 2009-102877 A1	2015/06/23 2009/08/20 2016/01/05 2011/04/06 2013/10/16 2015/06/03 2010/11/03 2012/05/16 2011/04/21 2013/08/14 2010/12/03 2016/03/16 2011/02/24 2009/10/01 2013/10/15 2009/08/20
US 2015-0112008 A1	2015/04/23	없음	
US 2008-0318042 A1	2008/12/25	BR PI0615127 A2 CA 2619981 A1 CN 101247944 A EP 1934037 A1 JP 2009-505866 A KR 10-2008-0055800 A US 2007-0006961 A1 WO 2007-025288 A1	2011/05/03 2007/03/01 2008/08/20 2008/06/25 2009/02/12 2008/06/19 2007/01/11 2007/03/01