

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2019년 4월 18일 (18.04.2019) **WIPO | PCT**

WO 2019/074300 A2

(51) 국제특허분류:
C08K 5/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/011976

(22) 국제출원일: 2018년 10월 11일 (11.10.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0133332 2017년 10월 13일 (13.10.2017) 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 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 문경
주 (**MOON, Jeong Ju**); 34122 대전시 유성구 문지로 188
LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김주호 (**KIM, Joo
Ho**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구
원 내, Daejeon (KR). 정석호 (**JEONG, Seok Ho**); 34122
대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Dae-
jeon (KR). 조윤기 (**CHO, Yun Ki**); 34122 대전시 유성구
문지로 188 LG화학 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 국
내 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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 역
내 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), 유

럽 (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:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별
도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: PLASTICIZER COMPOSITION AND RESIN COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a plasticizer composition and a resin composition comprising the same, and can provide a plasticizer composition comprising: 70-99 wt% of a primary plasticizer containing a terephthalate-based material and a citrate-based material at a particular weight ratio; and 1-30 wt% of a secondary plasticizer containing an epoxidized alkyl ester composition, wherein the terephthalate-based material is delimited to one obtained by specifying the number of alkyl carbon atoms in the citrate-based material, so that physical properties, such as tensile and elongation retention, migration resistance, and heating loss, can be ensured at excellent levels and thermal stability and light resistance can be improved.

(57) 요약서: 본 발명은 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것으로, 테레프탈레이트계 물질 및 시트레이트계 물질을 특정 중량비로 포함하는 1차 가소제 70 내지 99 중량%, 및 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 포함하는 2차 가소제 1 내지 30 중량%,를 포함하고, 상기 테레프탈레이트계 물질은 시트레이트계 물질의 알킬 탄소수를 특정한 것으로 제한한 것을 특징으로 함으로써, 인장 및 신장 잔율, 내이행성 및 가열감량 등의 물성을 우수한 수준으로 확보함과 동시에 열안정성과 내광성을 개선시킬 수 있는 가소제 조성물을 제공할 수 있다.



WO 2019/074300 A2

명세서

발명의 명칭: 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물 기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
[2] 본 출원은 2017년 10월 13일자 한국 특허 출원 제10-2017-0133332호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

- [3]
[4] 기술분야
[5] 본 발명은 가소제 조성물 및 이를 포함하는 수지 조성물에 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, 트리멜리테이트계, 기타 고분자계 등의 프탈레이트계 가소제를 대체할 수 있는 가소제 조성물들에 대한 연구가 계속되고 있다.
- [8] 일반적으로 가소제는 폴리염화비닐(PVC)등의 수지와 충전제, 안정제, 안료, 방담제 등 여러가지 첨가제를 적절하게 첨가하여 다양한 가공물성을 부여하여 압출성형, 사출성형, 캘린더링 등의 가공법에 의하여 전선, 파이프, 바닥재, 벽지, 시트, 인조가죽, 타포린, 테이프 및 식품 포장재 업종의 제품에 이르기까지 다양한 제품들의 소재로 사용된다.
- [9] 현재 가소제 시장 상황은 프탈레이트 가소제에 대한 환경 이슈로 인해 친환경 가소제의 개발이 업계에서 경쟁적으로 진행되고 있으며, 최근에는 친환경 가소제 중에서 범용 제품으로 사용중에 있는 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트(DEHTP)의 가소화 효율, 이행성 등의 품질 열세를 극복하기 위한 신규 제품들의 개발이 이루어지고 있다.
- [10] 상기 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트보다 우수한 제품 등의 신규 조성물 제품을 개발함으로써, 염화비닐계 수지에 대한 가소제로서 최적 적용할 수 있는 기술에 대한 연구가 요구되며, 대한민국 공개특허 제10-2016-0095875호 및 제10-2016-0112443호에서 개선품으로 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트와 시트레이트의 혼합 가소제가 제안되고 있으나, 상기와 같은 시트레이트와의 혼합 가소제의 경우 열안정성이 떨어지고, 가열감량 및 가소제 제품 밀도 등과 같은 물성이 여전히 열악하다는 문제를 갖고 있다.
- [11] 이에, 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트와 혼합 조성을 가질 수 있는 가소제 물질에 관한 연구는 지속적으로 필요하며, 시장에서는 이에 대한 개선이

지속적으로 요구되고 있고, 현재 시장의 요구를 충족시킬 수 있는 범용 가소제에 대해서는 뚜렷한 해결책이 제시되지 않고 있다.

[12]

[13] [선행기술문헌]

[14] [특허문헌]

[15] (특허문헌 1) KR 10-2016-0095875 A

[16] (특허문헌 2) KR 10-2016-0112443 A

[17]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[18] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 수지 조성물의 가소제로서 사용시 가소화 효율, 가열감량, 내광성 및 열안정성 등의 물성을 우수한 수준으로 확보함과 동시에 가소제 제품 밀도를 개선하여 최종 수지 제품의 생산성을 향상시킬 수 있는 가소제 조성물과 이를 포함하는 수지 조성물을 제공하고자 한다.

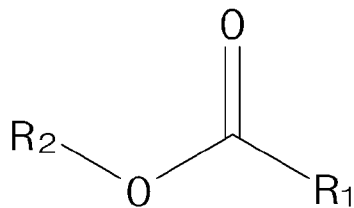
[19]

과제 해결 수단

[20] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 테레프탈레이트계 물질 및 시트레이트계 물질을 포함하는 1차 가소제 70 내지 99 중량%; 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 1 종 이상 함유하는 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 포함하는 2차 가소제 1 내지 30 중량%;를 포함하고, 상기 테레프탈레이트계 물질은 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트(DEHTP) 및 디이소노닐 테레프탈레이트(DINTP)로 이루어진 군에서 선택된 1 이상이며, 상기 시트레이트계 물질은 트리부틸 시트레이트(TBC) 및 트리펜틸 시트레이트(TPC)로 이루어진 군에서 선택된 1 이상이고, 상기 테레프탈레이트계 물질 및 상기 트리부틸 시트레이트의 중량비는 90:10 내지 60:40인 것인 가소제 조성물이 제공된다.

[21] [화학식 1]

[22]



[23] 상기 화학식 1에서, R₁은 1 이상의 에폭시기를 함유하는 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고, R₂는 탄소수 4, 5 또는 8 내지 10의 알킬기이다.

[24]

발명의 효과

[25] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은, 수지 조성물에 사용할 가소화 효율, 가열감량, 내광성 및 열안정성 등의 물성을 우수한 수준으로 확보함과 동시에 제품 비중을 낮추어 최종 제품의 생산성을 개선시킬 수 있는 가소제 조성물을 제공할 수 있다.

[26]

발명의 실시를 위한 형태

[27] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[28] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[29]

[30] 용어의 정의

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

[32] 본 명세서에서 사용되는 접두어 "이소-"는 알킬기의 주사슬에 탄소수 1인 메틸기가 분지쇄로 결합된 알킬기를 의미하며, 일반적으로는 알킬기 말단에 메틸 분지가 결합된 것을 의미하나, 본 명세서에서, 달리 별도로 칭하는 알킬기가 없는 이상 말단에 결합된 것을 포함하여 분지쇄로 메틸기가 주사슬에 결합된 알킬기를 총칭하는 것으로 사용될 수 있다.

[33] 본 명세서에서 사용되는 용어 "이소노닐기"는 주사슬에 1 또는 2개의 메틸기, 1개의 에틸기 및 1개의 프로필기 중에서 1 이상이 가지로 치환되어 있는 총 탄소수 9인 알킬기를 의미할 수 있고, 예컨대, 2-메틸옥틸기, 3-메틸옥틸기, 4-메틸옥틸기, 5-메틸옥틸기, 6-메틸옥틸기, 3-에틸헥틸기, 2-에틸헥틸기, 2,5-디메틸헥틸기, 2,3-디메틸헥틸기, 4,5-디메틸헥틸기, 3-에틸-4-메틸헥실기, 2-에틸-4-메틸헥실기, 또는 2-프로필헥실기 등을 통칭하는 의미로 사용되는 용어이며, 상업적으로 사용되는 이소노닐 알코올(CAS No.: 68526-84-1, 27458-94-2)은 분지화도 1.2~1.9를 갖는 이성질체들의 조성물을 의미할 수 있으며, 상기 상업적인 알코올의 경우 n-노닐기 또한 일부 포함하고 있을 수 있다.

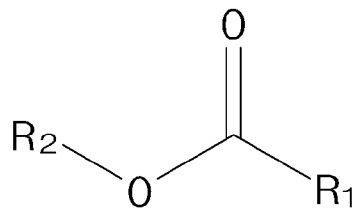
[34] 본 명세서에서 사용되는 용어 "펜틸기"는 탄소수가 5인 알킬기로서 선형 및 분지형 알킬기를 통칭하는 의미를 가지며, 예컨대, n-펜틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 2,2-디메틸프로필기 등을 통칭할 수 있으며, 펜틸기는 관용명칭으로서 용어 '아밀기'와 동의어로 사용될 수 있다.

[35]

- [36] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 테레프탈레이트계 물질 및 시트레이트계 물질을 포함하는 1차 가소제 70 내지 99 중량%; 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 1 종 이상 함유하는 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 포함하는 2차 가소제 1 내지 30 중량%;를 포함하고, 상기 테레프탈레이트계 물질은 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트(DEHTP) 및 디이소노닐 테레프탈레이트(DINTP)로 이루어진 군에서 선택된 1 이상이며, 상기 시트레이트계 물질은 트리부틸 시트레이트(TBC) 및 트리펜틸 시트레이트(TPC)로 이루어진 군에서 선택된 1 이상이고, 상기 테레프탈레이트계 물질 및 상기 트리부틸 시트레이트의 중량비는 90:10 내지 60:40인 것인 가소제 조성물이 제공된다.

[37] [화학식 1]

[38]



- [39] 상기 화학식 1에서, R₁은 1 이상의 에폭시기를 함유하는 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고, R₂는 탄소수 4, 5 또는 8 내지 10의 알킬기이다.

[40]

- [41] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은 1차 가소제와 2차 가소제를 포함하는 것으로서, 1차 가소제로는 테레프탈레이트계 물질과 시트레이트계 물질을 포함한다. 일반적으로, 상기 테레프탈레이트계 물질로 적용되는 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트 또는 디이소노닐 테레프탈레이트는 가소화 효율과 이행성 등의 물성이 열악하여 단독 가소제로 사용하기에는 시장의 요구에 부합하는 품질 수준을 만족시키기 어렵다. 이에, 상기 가소화 효율과 이행성의 개선을 위해서는 시트레이트계 물질을 함께 사용하는 것이 바람직하며, 특히 트리부틸 시트레이트 또는 트리펜틸 시트레이트를 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

- [42] 한편, 테레프탈레이트계 물질과 시트레이트계 물질의 혼합 중량비는 9:1 내지 6:4의 비율로 조절하는 것이 필요하며, 시트레이트계 물질이 40 중량% 보다 과량 포함되는 경우에는 가열 감량 특성 및 이행손실 특성이 크게 열악해질 우려가 있고, 신율 및 인장강도와 같은 기계적 물성이 저하될 우려가 있다.

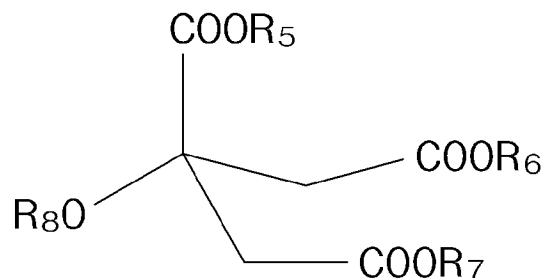
- [43] 또한, 시트레이트계 물질이 10 중량% 보다 적게 혼합하는 경우에는 테레프탈레이트계 물질이 갖는 가소화 효율 등의 문제를 해결할 수 없는 수준으로서, 시트레이트계 물질을 혼합하는 기술적 의의가 퇴색될 수 있으며, 오히려 신율과 같은 기계적 물성의 저하를 불러올 가능성도 있다. 상기과 같은 효과를 만족시키기 위하여 더 바람직한 범위로 8:2 내지 6:4가 제안될 수 있다.

[44] 또한, 상기 테레프탈레이트계 물질과 시트레이트계 물질은 특정 물질을 사용할 필요가 있으며, 전술한 것과 같이 테레프탈레이트계 물질은 알킬 탄소수가 8 또는 9인 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트 또는 디이소노닐 테레프탈레이트가 적용되고 시트레이트계 물질은 트리부틸 시트레이트 또는 트리펜틸 시트레이트가 적용된다. 이들 물질을 적용하지 않고, 다른 테레프탈레이트 또는 시트레이트를 적용하는 경우에는 가열감량, 이행손실, 기계적 물성으로서 인장강도와 신율, 그리고 가소화 효율 등 최적화 된 물성을 만족시키지 못하는 문제가 발생하며, 제품화에 있어서 중요한 물성 간의 균형이라는 목적 달성이 어려울 수 있다.

[45] 한편, 상기 시트레이트계 물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 구조를 가지는 것일 수 있다.

[46] [화학식 3]

[47]



[48] 상기 화학식 3에서, R_5 내지 R_7 은 n-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기 또는 2,2-디메틸프로필기이고, R_8 는 수소이다.

[49] 즉, 상기 R_5 내지 R_7 은 각각 독립적으로 탄소수가 4 또는 5인 알킬기가 적용될 수 있으며, 전술한 것과 같은 알킬기 중에서 선택될 수 있고, 이 때 상기 이소부틸기는 구체적으로 2-메틸프로필기를 의미하며, '펜틸기'는 관용명칭인 '아밀기'로 칭해질 수 있다.

[50] 상기 화학식 3에서 R_8 로 아세틸기가 결합되어 시트레이트에 아세틸기가 존재하는 경우, 즉, R_8 이 아세틸기인 경우에는 가소제의 물성, 특히 가소화 효율의 저하에 따른 가공성이 다소 저하될 수 있고, 신율이 크게 열악해질 우려가 있다. 또한, 이 아세틸기가 결합된 시트레이트를 제조함에 있어 부산물로 발생되는 폐초산을 처리하기 위한 경제적, 설비적 비용이 추가되어야 하는 부담도 존재할 수 있다.

[51] 다시 말해서, 시트레이트계 물질에서 상기 화학식 3의 R_8 가 아세틸기인 경우에는 수소인 경우에 비하여, 가소화 효율의 저하, 이를 극복하기 위한 가소제의 증량 투입 및 이를 통한 제품 가격 상승 등의 문제가 동반될 수 있고, R_8 이 아세틸기인 시트레이트계 물질을 적용하는 경우에는, 시장성, 경제성 및 물성 등 다양한 측면에서의 고려가 필요하다.

[52] 한편, 가소제의 원료로 사용되는 1가 알코올의 경우, 시장에서 수급 상황이

원활한 알코올은 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아밀 알코올(펜탄올, 탄소수 5개), 2-에틸헥산올, 이소노난올, 또는 2-프로필헥탄올 등이 있을 수 있고, 그 중에서도 특히 메탄올, 에탄올, 부탄올, 펜탄올, 2-에틸헥산올, 이소노난올 및 2-프로필헥탄올이 주요하게 유통되고 있다. 이에 가소제로 제조하는 과정에서 수행되는 반응에 원료로 사용되는 알코올은 상기한 알코올이 주로 사용되며, 물성 평가 역시 상기 알코올들을 기준으로 수행되는 것이 일반적이다.

[53] 이 점에서, 본 발명에 따른 가소제 조성물의 1차 가소제로는 2-에틸헥산올 또는 이소노난올 유래 테레프탈레이트와 부탄올 또는 펜탄올 유래 시트레이트가 물성적인 측면이나 시장의 공급과 수요의 측면에서 가장 우수한 물성을 나타낼 수 있는 조합이라고 할 것이다.

[54]

[55] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은 1차 가소제와 2차 가소제를 포함하는 것으로서, 상기와 같은 1차 가소제와 함께 2차 가소제로서 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[56] 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 에폭시화 지방산 알킬 에스터(epoxidized Fatty Acid Alkyl Ester, eFAAE)를 1 이상 포함하는 것일 수 있고, 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 1 이상 포함될 수 있다.

[57] 상기 화학식 1의 R_2 는 탄소수 4, 5 또는 8 내지 10의 알킬기이고, 구체적으로 부틸기, 펜틸기, 2-에틸헥실기, 이소노닐기, 노닐기, 이소데실기 또는 2-프로필헥틸기일 수 있고, 바람직하게는 부틸기, 펜틸기, 2-에틸헥실기, 이소노닐기 또는 2-프로필헥틸기일 수 있다.

[58] 상기 화학식 1의 R_2 가 탄소수 4, 5 또는 8 내지 10의 알킬기, 즉, 부틸기, 2-에틸헥실기, 이소노닐기 또는 2-프로필헥틸기인 경우에는 이행특성과 가소화 효율, 그리고 기계적 물성들이 균일하게 우수할 수 있고, 어느 하나의 특정 물성이 열악해지는 현상을 제거할 수 있다.

[59] 상기 에폭시화 지방산 알킬 에스터가 에컨대 에폭시화 지방산 메틸 에스터나 에폭시화 지방산 에틸 에스터 등의 물질을 적용하는 경우에는 가소화 효율은 개선될 수 있으나, 가열감량이 악화될 수 있고, 이에 가공 중 휘발성 물질이 다량 발생할 수 있는 문제가 있다.

[60] 나아가, 상기와 같은 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 2차 가소제로 사용하는 경우에는 특히 내열성 및 내광성이 우수할 수 있으며, 이에 최종 수지 제품이 자외선에 장기간 노출되더라도 제품 변형이 일어나지 않아, 빛에 노출이 장기간 이루어지는 제품에 특히 우수할 수 있다.

[61] 따라서, 전술한 1차 가소제와의 조합으로써 가장 우수한 물성을 나타낼 수 있는 에폭시화 알킬 에스터 조성물의 알킬은 부틸기, 펜틸기, 2-에틸헥실기, 이소노닐기 또는 2-프로필헥틸기일 수 있고, 특히 더 바람직하게는 부틸기, 펜틸기, 또는 2-에틸헥실기일 수 있다.

[62] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 2 종 이상의

화합물이 포함되며, R_1 의 탄소수가 서로 다르거나 에폭시기의 개수가 서로 다른 화합물이 2 종 이상인 화합물들이 혼합된 조성물을 형성할 수 있다.

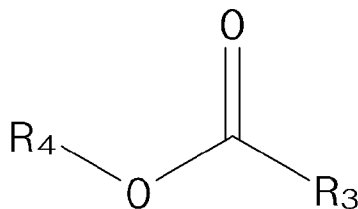
- [63] 한편, 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 옥시란 함유율(Oxirane Content, O.C.)이 3.5% 이상일 수 있으며, 4.0% 이상, 또는 4.2% 이상일 수 있고, 바람직하게는 4.5% 이상일 수 있다. 또한, 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 상기 요오드가가 3.5 I₂g/100g (이하, 단위 "I₂g/100g" 생략) 미만일 수 있지만, 바람직하게는 3.2 이하, 더욱 바람직하게는 3.0 이하일 수 있다.
- [64] 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 측정되는 요오드가와 옥시란 함유율이 가소제 조성물에 적용될 경우 중요한 요소가 될 수 있다. 특히, 최근에는 친환경 특성이 필수적으로 요구되고 있기 때문에, 요오드가와 옥시란 함유율이 가소제 특성에 큰 영향을 줄 수 있다.
- [65] 요오드가의 수치가 3.5 이상이 나오는 경우, 수지 제품에 변색을 발생시키거나 탁도를 증가시키는 문제를 일으킬 수 있으나, 요오드가가 3.5 미만인 경우에는 인장 강도와 신율 등의 기계적 물성이 함께 개선될 수 있다.
- [66] 따라서, 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 요오드가가 3.5 미만인 것이 바람직할 수 있고, 더 바람직하게는 3.2 이하, 더욱 바람직하게는 3.0 이하인 것일 수 있다. 상기 요오드가는 분자 내 존재하는 이중 결합의 함유량을 나타내는 것으로서, 상기 이중 결합의 요오드화를 통하여 적정법으로 측정되는 값으로부터 도출되는 것일 수 있다.
- [67] 또한, 상기 옥시란 함유율은 상기 화학식 1에서 R_1 으로 표시되는 치환기가 함유하고 있는 에폭시기의 수에 따라 변화될 수 있으며, 옥시란 함유율은 3.5% 이상일 수 있으며, 4.0% 이상, 또는 4.2% 이상일 수 있고, 바람직하게는 4.5% 이상일 수 있다. 상기 옥시란 함유율은 적정법에 의하여 측정될 수 있고, 시료와 산 용액을 이용한 적정 방법에 의하여 측정되는 것일 수 있다.
- [68] 상기 요오드가는 이중 결합의 함유량을 나타낼 수 있고, 상기 이중 결합의 함유량은 식물성 오일의 에폭시화 또는 지방산 알킬 에스터의 에폭시화 등 에폭시화 반응이 수행된 후 잔존하고 있는 이중 결합의 함유량일 수 있다. 즉, 옥시란 함유율과 요오드가는 에폭시화가 어느 정도 수행되었는지에 대한 지표일 수 있어서, 서로 일정 부분 연관될 수 있으며, 지극히 이론적으로는 서로 반비례하는 관계가 될 수 있다.
- [69] 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 옥시란 함유율도 동시에 더 높을 수도 있다. 따라서, 친환경성이 요구되는 제품에 사용되는 가소제 조성물에는 에폭시화 지방산 2-에틸헥실 에스터 화합물의 요오드가 및 옥시란 함유율이 전술한 범위를 만족하는 것을 적용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [70] 한편, 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물의 옥시란 인덱스(Oxirane Index,

O.I.)는 1.0 이상인 것일 수 있다.

- [71] 전술한 바와 같이, 요오드가 및 옥시란 함유율의 관계가 상기와 같으나, 그와 동시에 옥시란 인덱스가 1.0 이상, 바람직하게는 1.5 이상, 최적으로는 2.0 이상인 것을 만족하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 '옥시란 인덱스'는 상기 에폭시화 지방산 알킬 에스터 화합물의 요오드가에 대한 옥시란 함유율의 비율로서, 에폭시화 반응으로 에폭시화 된 이중 결합과 반응하지 않은 잔존 이중 결합의 비율일 수 있다.
- [72] 구체적으로, 상기 옥시란 인덱스는 요오드가에 대한 옥시란 함유율의 비율로서 1.0 이상인 것일 수 있다. 즉, 에폭시화 지방산 알킬 에스터의 옥시란 함유율을 요오드가로 나눈 값이 1.0 이상인 경우에는 보다 최적화된 가소제 조성물을 얻을 수 있다.
- [73] 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 1 종 이상 포함된 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 포함하며, 또한 부가적으로 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이 1 종 이상 포함된 포화지방산 알킬 에스터 조성물을 더 포함할 수 있다.

[74] [화학식 2]

[75]



- [76] 상기 화학식 2에서, R_3 은 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고, R_4 는 탄소수 4, 5 또는 8 내지 10의 알킬기이다.
- [77] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이 1 종 이상 포함된 포화지방산 알킬 에스터 조성물은 R_3 에 에폭시기가 포함되지 않은 것일 수 있으며, 에폭시화 오일과 알코올을 이용한 에폭시화 지방산 알킬 에스터의 제조 과정에서 에폭시화 오일의 지방산 모이어티 부분이 다양할 수 있고, 이에 그 중에는 에폭시기가 결합되지 않은 지방산 모이어티가 있을 수 있으며, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 이러한 지방산 모이어티에서 기인하는 화합물일 수 있다.
- [78] 이러한 포화 지방산 알킬 에스터가 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물에 함유되어 가소제 조성물에 포함될 경우, 탄소수 8 내지 18까지 짧은 탄소수를 갖고, 옥시란을 포함하지 않아, 가소화 효율 및 이행성에 도움을 줄 수 있기 때문에 분리 정제가 불필요하여 제품 원가개선에 유익하다.
- [79] 하지만, 이러한 포화지방산 알킬 에스터 조성물의 함량이 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 포함한 전체 2차 가소제 중 약 80 중량% 이상을 차지하는 경우, 염화비닐 수지와와의 상용성이 떨어지는 현상이 발생할 수 있기에, 70 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하, 가장 바람직하게는 30 중량% 이하의 함량을 가질

때, 수지와와의 상용성이 우수해질 수 있다.

[80]

[81] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은 1차 가소제와 2차 가소제의 중량비율 역시 제어가 필요하며, 중량비로 99:1 내지 70:30의 비율로 포함되는 것일 수 있고, 상기 중량비 범위 보다 바람직하게, 상한으로 95:5, 90:10, 85:15 또는 80:20이 될 수 있다.

[82]

상기와 같은 범위로 1차 가소제와 2차 가소제가 혼합되어 가소제 조성물을 구성하는 경우에는 테레프탈레이트계 물질 및 시트레이트계 물질의 한계로서 내열성 및/또는 내광성 문제를 해결할 수 있고, 에폭시화 지방산 알킬 에스터 조성물의 이행 특성 또는 감량 특성 문제를 상호 보완할 수 있으며, 동시에 시너지 효과로써 기계적 물성의 향상도 도모할 수 있다는 장점이 있다.

[83]

특히, 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 시트레이트계 물질로서 트리펜틸 시트레이트 또는 트리부틸 시트레이트와 조합할 경우 그 특성 발현이 최적으로 이루어지고 물성 간 균형성이 상당히 우수하여, 식품 포장재용 수지에서부터 자동차의 시트에 적용되는 수지에 이르기까지 상당히 범용적으로 적용할 수 있는 이점이 있다.

[84]

[85] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은 1차 가소제와 2차 가소제를 블렌딩하는 방식으로 제조될 수 있으며, 1차 가소제 역시 테레프탈레이트계 물질과 시트레이트계 물질을 블렌딩함으로써 제조될 수 있다.

[86]

또한, 상기 2차 가소제인 에폭시화 알킬 에스터 조성물의 경우에는 대두유, 아마인유, 피마자유 등의 식물성 천연 오일로부터 제조될 수 있는데, 상기 천연 오일을 "에폭시화" 하고 알킬기의 탄소수가 4, 5 또는 8 내지 10인 1가 알코올을 이용하여 "에스터화"함으로써 제조될 수 있으며, 에폭시화 반응과 에스터화 반응의 순서는 크게 제한되지는 않으며, 다만 전술한 요오드가와 옥시란가가 만족될 수 있도록 제조방법 조건을 적절하게 제어하는 것이 필요할 수 있다.

[87]

[88] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 수지 100 중량부; 및 전술한 가소제 조성물 5 내지 150 중량부를 포함하는 수지 조성물이 제공된다.

[89]

상기 수지는 에틸렌 초산 비닐, 폴리에틸렌, 폴리케톤, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리스타이렌, 폴리우레탄, 또는 열가소성 엘라스토머, 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있고, 바람직하게는 폴리염화비닐이 적용될 수 있다.

[90]

일례로, 상기 폴리염화비닐, 즉 염화비닐 수지는 용도와 가공 방법에 따라서 페이스트 염화비닐 수지와 스트레이트 염화비닐 수지로 분류될 수 있으며, 페이스트 염화비닐 수지의 경우에는 바닥재, 벽지, 필름 등의 제품에 적용되는 수지로서, 일반적으로 플라스틱줄 가공에 따라 제조되며, 가소제의 함량으로는 약 40 내지 150 중량부, 60 내지 130 중량부, 바람직하게는 80 내지 120 중량부가

적용될 수 있다.

- [91] 이와 달리, 스트레이트 염화비닐 수지는 전선, 내장재 등의 제품에 적용되는 수지로서, 일반적으로 용융 가공이 이루어지면 예컨대 사출 성형, 압출 성형, 캘린더링 성형 등의 가공 방법에 의하여 제조될 수 있고, 이 때의 가소제의 함량은 약 5 내지 60 중량부, 바람직하게는 10 내지 50 중량부가 적용될 수 있다.
- [92] 본 발명의 일 실시예에 따른 가소제 조성물은 전술한 페이스트 염화비닐 수지와 스트레이트 염화비닐 수지에 모두 적용될 수 있으나, 바람직하게는 용융 가공이 이루어지는 스트레이트 염화비닐 수지에 적용되는 것이 보다 가소제의 물성을 극대화 하는 데에 적절할 수 있다. 페이스트 염화비닐 수지의 경우 점도 특성이 중요한 물성이지만, 스트레이트 염화비닐 수지의 경우 가소화 효율과 이행성과 같은 물성이 중요하며, 본 발명에 따른 가소제 조성물의 경우 가소화 효율 및 이행특성, 그리고 가열감량, 내광성과 같은 물성의 개선이 이루어진 제품이기 때문에 더 적합할 수 있다.
- [93] 또한, 내열성이 요구되는 제품은 대부분 용융 가공이 수행되는 제품이므로, 본 발명에 따른 가소제 조성물은 스트레이트 염화비닐 수지에 사용되는 것이 적절할 수 있다.
- [94] 나아가, 상기 수지 조성물은 가공되는 제품과 함께 사용되는 수지에 적절하게 다양한 종류의 첨가제를 투입할 수 있고, 충전제, 열안정제, 보조 안정제, 발포제 등의 물성 보조 또는 가공 보조제를 첨가제로써 투입할 수 있고, 그 함량은 당업계에 널리 알려진 수준에서 적절히 적용될 수 있다.

[95]

[96] 실시예

- [97] 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.

[98]

[99] **1. 가소제의 제조**

[100] **제조예 1: 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트(DEHTP)의 제조**

- [101] 냉각기, 콘덴서, 디캔터, 환류 펌프, 온도 컨트롤러, 교반기 등을 갖춘 4구의 3 리터 반응기에 정제 테레프탈산(purified terephthalic acid; TPA) 498.0 g, 2-에틸헥실 알코올(2-EH) 1170 g (TPA: 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 도달하였을 때 반응을 종결하였다.

[102] 반응 완료 후, 미반응 원료를 제거하기 위해서 감압하에서 증류추출을 0.5 내지 4 시간 동안 실시하였다. 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, 알카리 용액을 이용하여 중화 처리를 실시하였다. 이때에는 추가로, 수세를 실시할 수도 있으며, 이후 반응액을 탈수하여 수분을 제거할 수 있다. 수분이 제거된 반응액에 여재를 투입하여 일정시간 교반한 다음, 여과하여 최종적으로 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트(DEHTP) 1161 g(수율: 99.0 %)을 얻었다.

[103]

[104] **제조예 2: 디이소노닐 테레프탈레이트(DINTP)의 제조**

[105] 상기 제조예 1에서 2-에틸헥실 알코올 대신에 이소노닐 알코올(Oxocol 900, KH NeoChem) 1,300g을 사용하는 것을 제외하고, 동일한 방법으로 제조하여 최종적으로 디이소노닐 테레프탈레이트(DINTP) 1244g(수율 99.0%)을 얻었다.

[106]

[107] **제조예 3: 트리부틸 시트레이트(TBC)의 제조**

[108] 반응 원료로서 시트릭산 384 g과 부탄올 580 g을 사용하여, 최종적으로 트리부틸 시트레이트(tributyl citrate) 706 g(수율: 98%)을 얻었다.

[109]

[110] **제조예 4: 트리(n-펜틸) 시트레이트(TnPC)의 제조**

[111] 반응 원료로서 시트릭산 384 g과 n-펜탄올 686 g을 사용하여, 최종적으로 트리(n-펜틸) 시트레이트(tri(n-pentyl) citrate) 706 g(수율: 98%)을 얻었다.

[112]

[113] **제조예 5: eFAEHE의 제조**

[114] 냉각기, 콘덴서, 디캔터, 환류 펌프, 온도 컨트롤러, 교반기 등을 갖춘 4구의 3 리터 반응기에 옥시란 함유율이 6.97%, 요오드가가 1.93 (I₂/100g)인 에폭시화 대두유(Epoxidized Soybean Oil; ESO) 1000g, 2-에틸헥실 알코올(2-EH) 500g, 촉매로써 금속염 촉매 5.5g을 투입하고, 약 180°C까지 서서히 승온시켰다.

[115] 가스 크로마토그래프 분석을 통하여, 원료인 ESO가 완전히 반응하여 소모됨을 확인하고 반응을 종료하였다. 반응 완료 후, 부산물로 글리세린을 제거하는 단계, 미반응 원료를 제거하는 단계 및 제품을 정제하는 단계를 거쳐 최종적으로 옥시란 함유율이 5.21%, 요오드가가 1.70의 에폭시화 2-에틸헥실 에스터 조성물 1210g을 얻었다.

[116]

[117] **제조예 6: eFAINE의 제조**

[118] 2-에틸헥산올을 사용하는 대신 이소노닐 알코올(Oxocol 900, KH NeoChem)을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 5와 동일한 방법으로 옥시란 함유율 5.22% 및 요오드가 1.71을 갖는 에폭시화 이소노닐 에스터 조성물을 제조하였다.

[119]

[120] 제조예 7: eFABE의 제조

[121] 2-에틸헥산올을 사용하는 대신 부탄올을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 5와 동일한 방법으로 옥시란 함유율 5.18% 및 요오드가 1.68을 갖는 에폭시화 부틸 에스터 조성물을 제조하였다.

[122]

[123] 제조예 8: eFnPAE의 제조

[124] 2-에틸헥산올을 사용하는 대신 n-펜탄올을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 5와 동일한 방법으로 옥시란 함유율 5.20% 및 요오드가 1.73을 갖는 에폭시화 n-펜틸 에스터 조성물을 제조하였다.

[125]

[126] 제조예 9: eFAPHE의 제조

[127] 2-에틸헥산올을 사용하는 대신 2-프로필헥탄올을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 5와 동일한 방법으로 옥시란 함유율 5.10% 및 요오드가 1.68을 갖는 에폭시화 2-프로필헥틸 에스터 조성물을 제조하였다.

[128]

[129] 비교제조예 1: eFAME의 제조

[130] 2-에틸헥산올을 사용하는 대신 메탄올을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 옥시란 함유율 5.13% 및 요오드가 1.80을 갖는 에폭시화 메틸 에스터 조성물을 제조하였다.

[131]

[132] 비교제조예 2: 트리(2-에틸헥실) 시트레이트(TEHC)의 제조

[133] 반응 원료로서 시트릭산 384 g과 2-에틸헥산올 1014 g을 사용하여, 최종적으로 트리(2-에틸헥실)시트레이트(tri(2-ethylhexyl) citrate) 1029 g(수율: 98%)을 얻었다.

[134]

[135] 2. 가소제 물성 평가 항목 및 측정 방법

[136] 1) 경도(hardness)

[137] ASTM D2240에 따라, durometer(Mitutoyo)를 이용하여, 25°C에서의 쇼어(shore D)경도, 3T 10s를 측정하였다.

[138]

[139] 2) 인장강도(tensile strength)

[140] 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:

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

[142]

[143] 3) 신율(elongation rate)

[144] ASTM D638 방법에 의하여, 상기 U.T.M(제조사; Instron, 모델명; 4466)을 이용하여 크로스헤드 스피드(cross head speed)를 200 mm/min(1T)으로 당긴 후, 시편이 절단되는 지점을 측정하고, 신율을 다음과 같이 계산하였다:

[145] 신율 (%) = 신장 후 길이 / 초기 길이 x 100으로 계산하였다.

[146]

[147] 4) 이행 손실(migration loss)

[148] KSM-3156에 따라 두께 2 mm 이상의 시험편을 얻었고, 시험편 양면에 PS Plate를 붙인 후 1kgf/cm²의 하중을 가하였다. 시험편을 열풍 순환식 오븐(JISICO(KR)사, Gear Oven)으로 80°C에서 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.

[149] 이행손실량(%) = {(상온에서의 시험편의 초기 중량 - 오븐 방치후 시험편의 중량) / 상온에서의 시험편의 초기 중량} x 100

[150]

[151] 5) 가열 감량(volatile loss)

[152] 상기 이행 손실 평가에서 제작된 시편을 이행 손실 평가에서와 동일하게 80°C에서 72시간 동안 작업한 후, 시편의 무게를 측정하였다.

[153] 가열 감량 (중량%) = 초기 시편 무게 - (80°C, 72시간 작업 후 시편 무게) / 초기 시편 무게 x 100으로 계산하였다.

[154]

[155] 6) 내광성 측정

[156] ASTM 4329-13의 방법에 의하여, 상기 시편을 QUV(QUV/se, Q-LAB)에 거치시키고 일정 시간 동안 UV(340nm)를 조사한 이후, Reflectometer(Tintometer, LoviBond)를 이용하여 색상의 변화를 계산하였다.

[157]

[158] 7) 내열성 측정

[159] 제작된 시편을 80°C의 convection oven(JEIO Tech)에서 일정 시간 동안 작업한 후 전후의 시편 변색 정도를 측정하였다. 측정값은 Colormeter(Tintometer, LoviBond)를 이용한 L,a,b 값에 대한 E 값의 변화된 수치에 의해 결정되었다.

[160]

[161] 3. 가소제의 물성 평가

[162] 1) 실시예 및 비교예의 구성

[163] 상기 제조예에서 제조된 물질을 이용하여 하기 표 1과 같이 실시예 및 비교예를 같이 구성하였다.

[164] [표1]

	1차 가소제		1차 가소제 간중 량비	2차 가소제	1차:2차중량 비
실시예 1	DEHTP	TBC	7:3	eFAEHE	90:10
실시예 2	DEHTP	TBC	7:3	eFAEHE	80:20
실시예 3	DEHTP	TBC	7:3	eFABE	90:10
실시예 4	DEHTP	TPC	7:3	eFAEHE	80:20
실시예 5	DEHTP	TPC	8:2	eFAINE	90:10
실시예 6	DEHTP	TBC	9:1	eFAPE	80:20
실시예 7	DEHTP	TBC	8:2	eFAEHE	70:30
실시예 8	DEHTP	TPC	6:4	eFAEHE	95:5
실시예 9	DINTP	TBC	6:4	eFABE	95:5
실시예 10	DINTP	TBC	8:2	eFAPE	80:20
실시예 11	DINTP	TPC	7:3	eFAPHE	90:10
실시예 12	DINTP	TPC	9:1	eFABE	70:30
비교예 1	DEHTP	TBC	7:3	X	-
비교예 2	DEHTP	TBC	7:3	ESO	90:10
비교예 3	DEHTP	TBC	7:3	eFAME	70:30
비교예 4	DBTP	TBC	7:3	eFAEHE	90:10
비교예 5	DEHTP	ATBC	7:3	eFAEHE	90:10
비교예 6	DEHTP	X	-	eFAEHE	80:20
비교예 7	X	TBC	-	eFAEHE	80:20
비교예 8	X	X	-	eFAEHE	-
비교예 9	DEHTP	TBC	7:3	eFAEHE	50:50
비교예 10	DEHTP	TBC	50:50	eFAEHE	90:10
비교예 11	DEHTP	TBC	50:50	eFAEHE	50:50
비교예 12	DEHTP	TBC	95:5	eFAEHE	90:10
비교예 13	DIDTP	TBC	7:3	eFAEHE	90:10
비교예 14	DEHTP	TEHC	7:3	eFAPHE	90:10

[165] 상기 제조예 및 비교제조예에 기재되지 않은 물질은 모두 LG화학에서

판매되는 물질을 사용하였다.

[166]

[167] 2) 실험예 1: 기초 물성 평가

[168] 상기 실시예 및 비교예의 가소제를 실험용 시편으로 사용하였다. 상기 시편 제작은 ASTM D638을 참조하여, PVC(LS100S, LG화학) 100 중량부에 가소제 30 중량부, 안정제(LOX 912 NP) 3 중량부를 믹서로 배합한 다음 롤 밀을 170°C에서 4 분간 작업하였고, 프레스(press)를 이용하여 180°C에서 2.5분(저압) 및 2분(고압)으로 작업하여 1T 및 3T 시트를 제작하였다. 각 시편을 사용하여 전술한 바대로 같은 물성 시험을 수행하고 결과를 하기 표 2에 정리하였다.

[169] [표2]

	경도(Shore D)	인장강도kgf/cm ²	신율(%)	이행손실(%)	가열감량(%)
실시예 1	57.8	253.3	288.8	1.74	1.32
실시예 2	57.6	251.7	284.0	1.78	1.25
실시예 3	57.5	256.4	286.6	1.82	1.43
실시예 4	57.7	268.7	295.8	1.41	0.86
실시예 5	57.7	270.6	299.7	1.45	0.82
실시예 6	57.5	262.3	290.3	1.70	1.20
실시예 7	57.5	265.1	298.6	1.50	0.92
실시예 8	57.0	264.8	293.5	1.24	1.38
실시예 9	57.3	269.7	300.8	1.53	0.63
실시예 10	57.5	271.1	301.2	1.56	0.78
실시예 11	57.7	280.2	298.0	1.40	0.60
실시예 12	57.7	280.3	297.6	1.75	1.20
비교예 1	58.4	256.9	280.7	1.79	1.40
비교예 2	58.7	258.0	289.4	1.71	1.32
비교예 3	55.8	242.1	258.5	3.35	3.48
비교예 4	55.3	230.4	241.0	3.56	6.33
비교예 5	58.3	254.7	265.4	1.90	1.20
비교예 6	61.2	268.8	284.7	3.11	0.64
비교예 7	52.2	221.0	212.3	2.04	16.70
비교예 8	54.3	234.5	256.1	7.45	3.66
비교예 9	57.4	241.0	263.2	3.50	2.01
비교예 10	54.8	247.8	270.6	1.96	4.20
비교예 11	54.2	240.5	258.1	3.21	4.81
비교예 12	56.0	267.3	274.3	2.43	0.96
비교예 13	60.4	264.5	245.7	2.48	0.52
비교예 14	59.4	268.7	254.3	2.03	0.68

[170] 상기 표 2를 참조하면, DEHTP와 TBC의 1차 가소제에 2차 가소제로서 에폭시화 알킬 에스터를 혼합하더라도, 1차 가소제의 함량 저하에 따른 물성

저하는 발생하지 않음을 확인할 수 있고, 오히려 가열 감량 특성이 상승하였으며, 경도가 저감된 것으로 보아 가소화 효율 역시 개선되었음을 확인할 수 있다.

- [171] 구체적으로, 상기 비교예 1을 보면, 1차 가소제만 포함된 것으로서, 가소화 효율이 실시예들 대비 좋지 못한 것을 확인할 수 있고, 기계적 물성은 동등 이하임이 확인된다. 또한, 2차 가소제로서 에폭시화 알킬 에스터를 사용하지 않고, 에폭시화 오일로서 ESO를 사용한 비교예 2를 보면, 비교예 1과 크게 다르지 않음을 확인할 수 있으며, 2차 가소제를 첨가한 것에 대한 효과가 거의 나타나지 않았음을 알 수 있다. 그리고, 2차 가소제만을 사용한 비교예 8은 기계적 물성이 상당한 문제가 있음을 확인할 수 있고, 이행손실 및 가열감량이 현저히 열악하다는 것을 알 수 있다. 또, 1차 가소제에 포함되는 시트레이트계 물질에 아세틸기가 결합된 것을 적용한 비교예 5는 아세틸기를 제외한 모든 것이 동일한 실시예 1 대비 신율과 이행손실에서 상당한 손실이 있음을 보여준다.
- [172] 아울러, 상기 세 가지의 물질들에 있어서 탄소수를 적절하게 선택하지 못한 비교예 3(에폭시화 알킬 에스터의 알킬 탄소수가 1)과 비교예 4(테레프탈레이트계 물질의 탄소수)를 보면, 기계적 물성이 열악하며 특히 신율의 저하가 눈에 띄고, 이행손실 및 가열감량이 크게 상승하여 제품으로써 사용이 어려움을 유추할 수 있다.
- [173] 한편, 시트레이트계 물질을 포함하지 않은 비교예 6은 가소화 효율의 열악함이 눈에 띄며(경도 상승), 이행특성 또한 좋지 못함을 확인할 수 있고, 테레프탈레이트계 물질을 적용하지 않은 비교예 7은 모든 물성에서 열악함을 나타내고 있음이 확인된다.
- [174] 그리고 이들 1차 가소제 내에서의 비율을 잘 제어하지 못한, 비교예 10과 12를 보면, 신율에서 상당한 열악함이 드러나고, 이행손실과 가열 감량에 있어서도 급격하게 특성 열화가 일어나고 있음이 확인된다. 또한, 1차 가소제와 2차 가소제의 비율을 잘 제어하지 못한 비교예 9의 경우 모든 물성이 좋지 못하다는 것을 확인할 수 있으며, 모든 비율이 제어되지 않은 비교예 11 역시, 다른 비교예들과 마찬가지로 실시예들 대비 기계적 물성 및 이행손실과 가열감량의 동반 하락을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.
- [175] 또한, 테레프탈레이트계 물질의 탄소수를 만족하지 못한 비교예 13과 시트레이트계 물질의 탄소수를 만족하지 못한 비교예 14의 경우, 가소화 효율이 열악하며, 그렇다고 기계적 물성으로서 인장강도나 신율이 탁월하다고 보기도 어렵고, 이행손실량 역시 적지 않은 수준임이 확인되었다.

[176]

[177] 3) 실험예 2: 내열성 평가

- [178] 상기 실시예 및 비교예의 가소제를 실험용 시편으로 사용하였다. 상기 시편 제작은 ASTM D638을 참조하여, PVC(LS100S, LG화학) 100 중량부에 가소제 30

중량부, 안정제(LOX 912 NP) 3 중량부, 그리고 TiO_2 1.5 중량부를 믹서로 배합한 다음 롤 밀을 170°C에서 4 분간 작업하였고, 프레스(press)를 이용하여 180°C에서 2.5분(저압) 및 2분(고압)으로 작업하여 1T 및 3T 시트를 제작하였다. 각 시편을 사용하여 상기 내열성 시험을 80°C에서 1주, 2주, 3주 및 4주 간 수행하고 그 결과를 하기 표 3에 정리하였다.

[179] [표3]

	1주	2주	3주	4주
실시예 1	3.86	6.98	10.14	12.96
실시예 2	3.19	6.10	8.99	11.70
실시예 3	3.64	6.72	9.81	12.65
실시예 4	3.05	6.01	8.56	10.88
실시예 5	3.30	6.75	9.24	11.98
실시예 6	3.35	6.15	9.04	12.50
실시예 7	3.00	6.35	8.50	11.31
실시예 8	3.10	5.64	8.02	9.65
실시예 9	3.25	5.88	8.24	9.98
실시예 10	3.45	6.41	8.60	10.67
실시예 11	3.47	6.11	8.37	10.54
실시예 12	2.86	5.80	7.98	9.50
비교예 1	4.93	8.67	12.50	16.10
비교예 2	4.61	7.80	10.75	13.41
비교예 6	4.88	7.23	11.20	12.90

[180] 상기 표 3을 참조하면, 실시예 1 내지 12는 비교예 1, 2 및 6에 비하여 모든 기간 평가에서 우수한 열안정성을 보이고 있음을 확인할 수 있다. 특히 비교예 1과 2를 보았을 때, 2차 가소제를 투입함으로써, 열안정성을 개선할 수 있다는 점이 확인되며, 실험예 1에서 확인한 것과 같이, 물성은 상승시킬 수 있으면서도 열안정성을 동시에 개선할 수 있다는 효과가 있음을 알 수 있다.

[181]

[182] 4) 실험예 3: 내광성 평가

[183] 상기 실시예 및 비교예의 가소제를 실험용 시편으로 사용하였다. 상기 시편 제작은 ASTM D638을 참조하여, PVC(LS100S, LG화학) 100 중량부에 가소제 30 중량부, 안정제(LOX 912 NP) 3 중량부를 믹서로 배합한 다음 롤 밀을 170°C에서 4 분간 작업하였고, 프레스(press)를 이용하여 180°C에서 2.5분(저압) 및

2분(고압)으로 작업하여 1T 및 3T 시트를 제작하였다. 각 시편을 사용하여 상기 내열성 시험을 200시간, 300시간, 400시간, 500시간, 600시간 및 700시간 동안 수행하고 그 결과를 하기 표 4에 정리하였다.

[184] [표4]

	200hr	300hr	400hr	500hr	600hr	700hr
실시예 1	0.67	4.53	10.28	21.91	27.14	37.79
실시예 2	1.42	2.59	7.33	17.08	23.75	34.23
실시예 3	0.70	7.67	15.25	22.22	33.49	38.76
실시예 4	0.89	3.45	9.68	18.74	25.64	36.20
실시예 5	1.40	4.20	11.10	20.13	25.41	36.77
실시예 6	1.56	3.80	10.02	17.63	24.50	36.10
실시예 7	0.87	2.66	9.40	15.30	22.54	33.20
실시예 8	1.34	5.65	12.01	20.87	28.98	40.50
실시예 9	1.55	5.60	11.24	22.30	29.14	39.44
실시예 10	1.02	2.40	7.85	16.50	21.32	33.11
실시예 11	1.14	3.86	9.20	20.31	25.74	38.01
실시예 12	0.90	2.87	8.65	14.35	21.30	32.20
비교예 1	5.80	14.44	23.33	32.59	39.66	47.28
비교예 2	1.68	9.37	16.23	26.50	37.01	49.68
비교예 6	3.41	12.32	20.31	29.68	36.85	46.50

[185] 상기 표 4를 참조하면, 실시예 1 내지 12의 경우 비교예 1, 2 및 6에 비하여 광안정성 역시 현저하게 개선되었음을 확인할 수 있다.

[186]

[187] 즉, 상기 기초 물성과, 내열성 및 내광성 평가 결과를 모두 고려한다면, 본 발명에서와 같이 1차 가소제로서 테레프탈레이트계 물질(특히, DEHTP 또는 DINTP)와 시트레이트계 물질(특히, TBC 또는 TPC)을 적용하고, 2차 가소제로 알킬의 탄소수가 4, 5 또는 8 내지 10인 에폭시화 알킬 에스터를 적용하는 경우에는 1차 가소제의 함량 저하에 따른 기초 물성의 손해를 보지 않으면서도 내열성과 내광성 특성을 개선할 수 있다는 점을 확인할 수 있다.

[188]

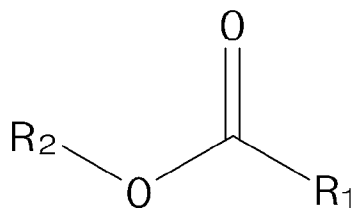
[189] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본

발명의 권리범위에 속하는 것이다.

[190]

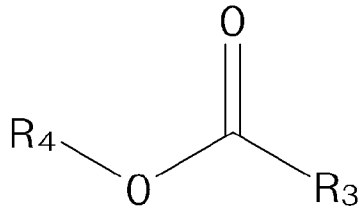
청구범위

- [청구항 1] 테레프탈레이트계 물질 및 시트레이트계 물질을 포함하는 1차 가소제 70 내지 99 중량%; 및
 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 1 종 이상 함유하는 에폭시화 알킬 에스터 조성물을 포함하는 2차 가소제 1 내지 30 중량%;를 포함하고,
 상기 테레프탈레이트계 물질은 디(2-에틸헥실) 테레프탈레이트(DEHTP) 및 디이소노닐 테레프탈레이트(DINTP)로 이루어진 군에서 선택된 1 이상이며,
 상기 시트레이트계 물질은 트리부틸 시트레이트(TBC) 및 트리펜틸 시트레이트(TPC)로 이루어진 군에서 선택된 1 이상이고,
 상기 테레프탈레이트계 물질 및 상기 시트레이트계 물질의 중량비는 90:10 내지 60:40인 것인 가소제 조성물:
 [화학식 1]



- 상기 화학식 1에서,
 R_1 은 1 이상의 에폭시기를 함유하는 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고, R_2 는 탄소수 4, 5 또는 8 내지 10의 알킬기이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 요오드가 3.5 I₂/100 g미만인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 옥시란 함유율(Oxirane Content, O.C.)이 3.5% 이상인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은 옥시란 인덱스(Oxirane Index, O.I.)가 1.0 이상인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 화학식 1의 R_2 는 부틸기, 펜틸기, 2-에틸헥실기, 이소노닐기 및 2-프로필헥틸기로 이루어진 군에서 선택된 것인 가소제 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 테레프탈레이트계 물질 및 시트레이트계 물질의 중량비는 80:20 내지 60:40인 것인 가소제 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,

상기 에폭시화 알킬 에스터 조성물은,
 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 더 함유하는 것인 가소제 조성물:
 [화학식 2]



상기 화학식 2에서,
 R_3 은 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고, R_4 는 탄소수 4, 5 또는 8 내지 10의 알킬기이다.

[청구항 8] 수지 100 중량부; 및 제1항의 가소제 조성물 5 내지 150 중량부;를 포함하는 수지 조성물.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
 상기 수지는 에틸렌 초산 비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리케톤, 폴리염화비닐, 폴리스타이렌, 폴리우레탄 및 열가소성 엘라스토머로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인 것인 수지 조성물.