



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월18일

(11) 등록번호 10-1447376

(24) 등록일자 2014년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 5/12 (2006.01) *C07C 69/82* (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0077986

(22) 출원일자 2013년07월03일
심사청구일자 2013년08월02일

(30) 우선권주장 1020130068197 2013년06월14일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

US20070179229 A1

US7361779 B1

KR100962877 B1

KR1020130042743 A

전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

김현규

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

정다원

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

조인제

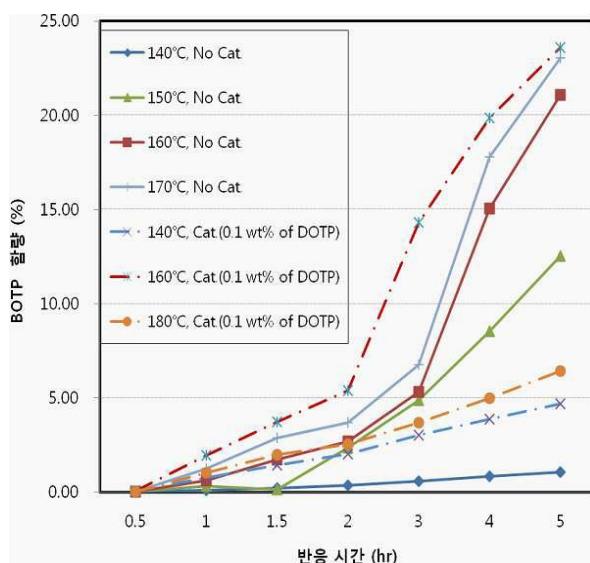
심사관 : 정다원

(54) 발명의 명칭 에스테르계 가소제의 제조방법 및 이로부터 제조된 에스테르계 가소제

(57) 요 약

본 기재는 에스테르계 가소제의 제조방법 및 이로부터 제조된 에스테르계 가소제에 관한 것으로, 보다 상세하게는 디옥틸 테레프탈레이트 100 중량부와 부틸알코올 0.1 내지 89.9 중량부를 트랜스-에스테르화 반응시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 에스테르계 가소제의 제조방법 및 이로부터 제조된 에스테르계 가소제에 관한 것이다.

본 기재에 따르면, 신규한 에스테르계 가소제의 제조방법 및 이로부터 제조된 가소제 물성이 뛰어난 에스테르계 가소제 등을 제공하는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

이미연

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문
지동)

고동현

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문
지동)

특허청구의 범위

청구항 1

디옥틸 테레프탈레이트 100 중량부와 부틸알코올 0.1 내지 89.9 중량부를 트랜스-에스테르화 반응시키는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는

에스테르계 가소제의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 트랜스-에스테르화 반응은, 상기 디옥틸 테레프탈레이트가 디옥틸 테레프탈레이트 30 내지 99 중량%, 부틸 옥틸 테레프탈레이트 1 내지 70 중량%, 및 디부틸 테레프탈레이트 0 내지 20 중량%로 변환되는 것임을 특징으로 하는

에스테르계 가소제의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 부틸알코올은, 1 내지 50 중량부인 것을 특징으로 하는

에스테르계 가소제의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 디옥틸 테레프탈레이트와 부틸알코올의 몰비는, 1:0.2 내지 2.5인 것을 특징으로 하는

에스테르계 가소제의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 트랜스-에스테르화 반응은, 120 내지 190 °C에서 실시되는 것을 특징으로 하는

에스테르계 가소제의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 트랜스-에스테르화 반응은, 무촉매 반응인 것을 특징으로 하는

에스테르계 가소제의 제조방법.

청구항 8

a) 디옥틸 테레프탈레이트 100 중량부와 부틸알코올 0.1 내지 89.9 중량부를 트랜스-에스테르화 반응시키는 단계; 및

b) 상기 반응 후 미반응 부틸알코올과 반응 부산물인 옥틸알코올을 혼합증류시켜 제거하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는

에스테르계 가소제의 제조방법.

청구항 9

디옥틸 테레프탈레이트 30 내지 99 중량%, 부틸옥틸 테레프탈레이트 1 내지 70 중량%, 및 디부틸 테레프탈레이트 0 내지 20 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는

에스테르계 가소제.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 에스테르계 가소제는, 에테르 프리(ether-free) 가소제인 것을 특징으로 하는

에스테르계 가소제.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 옥틸은, 2-에틸헥실인 것을 특징으로 하는

에스테르계 가소제.

청구항 12

제 9항 내지 제 11항 중 어느 한 항의 에스테르계 가소제와, 비닐계 수지 또는 염화비닐계 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는

수지 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 기재는 에스테르계 가소제의 제조방법 및 이로부터 제조된 에스테르계 가소제에 관한 것으로, 보다 상세하게는 신규한 에스테르계 가소제의 제조방법 및 이로부터 제조된, 가소제 물성이 뛰어난 에스테르계 가소제 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에스테르계 가소제는 산과 알코올의 에스테르화 반응을 통하여 제조되는 것이 일반적이다. 이때 에스테르화 반응은 통상 산 촉매 또는 금속 촉매 하에서 실시된다.

[0003] 현재 에스테르계 가소제로 디-2-에틸헥실 프탈레이트 등이 많이 사용되고 있으나, 내분비계를 교란시키는 환경 호르몬으로 인체에 유해하고, 또한 수지의 가공성 및 발포성을 개선시키는데 한계가 있다.

[0004] 따라서, 친환경적이면서 수지의 가공성 및 발포성을 충분히 개선시킬 수 있는 에스테르계 가소제와 이를 효과적으로 제조할 수 있는 제조방법의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 기재는 신규한 에스테르계 가소제의 제조방법 및 이로부터 제조된, 가소제 물성이 뛰어난 에스테르계 가소제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 본 기재의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 기재에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 기재는 디옥틸 테레프탈레이트 100 중량부와 부틸알코올 0.1 내지 89.9 중량부를 트랜스-에스테르화 반응시키는 단계;를 포함하는 에스테르계 가소제의 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 기재는 a) 디옥틸 테레프탈레이트 100 중량부와 부틸알코올 0.1 내지 89.9 중량부를 트랜스-에스테르화 반응시키는 단계; 및 b) 상기 반응 후 미반응 부틸알코올과 반응 부산물인 옥틸알코올을 증류시켜 제거하는 단계;를 포함하는 에스테르계 가소제의 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 기재는 디옥틸 테레프탈레이트(DOTP) 30 내지 99 중량%, 부틸옥틸 테레프탈레이트(BOTP) 1 내지 70 중량%, 및 디부틸 테레프탈레이트(DBTP) 0 내지 20 중량%를 포함하여 이루어진 에스테르계 가소제를 제공한다.

[0010] 또한, 본 기재는 상기 에스테르계 가소제와, 비닐계 수지 또는 염화비닐계 수지를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 기재에 따르면 신규한 에스테르계 가소제의 제조방법 및 이로부터 제조된, 가소제 물성이 뛰어난 에스테르계 가소제 등을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 기재에 따른 트랜스-에스테르화 반응(부탄올 투입량: 디옥틸 테레프탈레이트의 10 중량%에 해당하는 양)의 반응온도 조절 및 촉매 유무에 따른 부틸옥틸 테레프탈레이트의 생성량 변화를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 기재에 따른 트랜스-에스테르화 반응(160 °C 반응)의 부탄올 투입량에 따른 부틸옥틸 테레프탈레이트 생성량 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하 본 기재를 상세하게 설명한다.

[0014] 본 기재의 에스테르계 가소제의 제조방법은 디옥틸 테레프탈레이트 100 중량부와 부틸알코올 0.1 내지 89.9 중량부를 트랜스-에스테르화 반응시키는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 기재에서 에스테르계 가소제는 가소제로 사용되거나 사용될 수 있는 에스테르 화합물, 이들로 이루어진 조성물 또는 이들을 포함하여 이루어진 조성물을 의미한다.

[0016] 상기 트랜스-에스테르화 반응은 일례로 상기 디옥틸 테레프탈레이트가 디옥틸 테레프탈레이트 30 내지 99 중량%, 부틸옥틸 테레프탈레이트 1 내지 70 중량%, 및 디부틸 테레프탈레이트 0 내지 20 중량%로 변환되는 것이고, 이 범위 내에서 공정 효율이 높고 가공성 및 흡수속도가 우수한 에스테르계 가소제를 수득하는 효과가 있다.

[0017] 또 다른 일례로, 상기 트랜스-에스테르화 반응은 상기 디옥틸 테레프탈레이트가, 디옥틸 테레프탈레이트 39 내지 80 중량%, 부틸옥틸 테레프탈레이트 10 내지 60 중량%, 및 디부틸 테레프탈레이트 1 내지 15 중량%로 변환되는 것이고, 이 범위 내에서 공정 효율이 높고 가공성 및 흡수속도가 우수한 에스테르계 가소제를 수득하는 효과가 있다.

[0018] 또 다른 일례로, 상기 트랜스-에스테르화 반응은 상기 디옥틸 테레프탈레이트가, 디옥틸 테레프탈레이트 47 내지 70 중량%, 부틸옥틸 테레프탈레이트 20 내지 50 중량%, 및 디부틸 테레프탈레이트 3 내지 10 중량%로 변환되는 것이고, 이 범위 내에서 공정 효율이 높고 가공성 및 흡수속도가 우수한 에스테르계 가소제를 수득하는 효과가 있다.

- [0019] 또 다른 일례로, 상기 트랜스-에스테르화 반응은 상기 디옥틸 테레프탈레이트가, 디옥틸 테레프탈레이트 64.5 내지 98.9 중량%, 부틸옥틸 테레프탈레이트 1 내지 32 중량%, 및 디부틸 테레프탈레이트 0.1 내지 3.5 중량%로 변환되는 것이고, 이 범위 내에서 공정 효율이 높고 가공성 및 흡수속도가 우수한 에스테르계 가소제를 수득하는 효과가 있다.
- [0020] 상기 부틸알코올은 디옥틸 테레프탈레이트 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 89.9 중량부, 혹은 3 내지 50 중량부로 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 공정 효율이 높으며 가공성 및 발포성 개선 효과가 뛰어난 에스테르계 가소제를 수득하는 효과가 있다.
- [0021] 상기 디옥틸 테레프탈레이트와 부틸알코올의 몰비는 일례로 1:0.005 내지 5.0, 1:0.2 내지 2.5, 혹은 1:0.3 내지 0.8이고, 이 범위 내에서 공정 효율이 높으며 가공성 및 발포성 개선 효과가 뛰어난 에스테르계 가소제를 수득하는 효과가 있다.
- [0022] 상기 트랜스-에스테르화 반응은 일례로 120 내지 190 °C, 135 내지 180 °C, 혹은 141 내지 179 °C에서 실시되고, 이 범위 내에서 원하는 조성비의 에스테르계 가소제를 짧은 시간 내에 얻는 효과가 있다.
- [0023] 상기 트랜스-에스테르화 반응은 일례로 반응시간이 0.1 내지 10 시간, 0.5 내지 8 시간, 혹은 1 내지 6 시간일 수 있고, 이 범위 내에서 원하는 조성비의 에스테르계 가소제를 경제적으로 얻는 효과가 있다.
- [0024] 본 기재의 반응시간은 반응물을 승온한 후 반응온도에 도달한 시점부터 계산된다.
- [0025] 상기 트랜스-에스테르화 반응은 일례로 산 촉매 또는 금속 촉매 하에서 실시될 수 있고, 이 경우 반응시간이 단축되는 효과가 있다.
- [0026] 상기 산 촉매는 일례로 황산, 메탄설폰산 또는 p-톨루엔설폰산 등일 수 있고, 상기 금속 촉매는 일례로 유기금속 촉매, 금속 산화물 촉매, 금속염 촉매 또는 금속 자체일 수 있다.
- [0027] 상기 금속 성분은 일례로 주석, 티탄, 지르코늄 등일 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 트랜스-에스테르화 반응은 일례로 무촉매 반응일 수 있다.
- [0029] 본 기재의 에스테르계 가소제의 제조방법은 일례로 상기 트랜스-에스테르화 반응 후 미반응 부틸알코올과 반응 부산물인 옥틸알코올을 증류시켜 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 증류는 일례로 상기 부탄올과 옥틸알코올을 끓는점 차이를 이용하여 따로 분리하는 2단계 증류일 수 있다.
- [0031] 또 다른 일례로, 상기 증류는 혼합증류일 수 있고, 이 경우 가소제의 조성 변화가 적어 원하는 에스테르계 가소제 조성을 비교적 안정적으로 확보할 수 있는 효과가 있다.
- [0032] 본 기재의 혼합증류는 부탄올과 옥틸알코올을 동시에 증류하는 것을 의미한다.
- [0033] 본 기재의 에스테르계 가소제는 디옥틸 테레프탈레이트 30 내지 99 중량%, 부틸옥틸 테레프탈레이트 1 내지 70 중량%, 및 디부틸 테레프탈레이트 0 내지 20 중량%를 포함하여 이루어질 수 있고, 이 범위 내에서 수지의 가공성 및 흡수속도의 개선 효과가 뛰어나다.
- [0034] 상기 에스테르계 가소제는 일례로 디옥틸 테레프탈레이트 39 내지 80 중량%, 부틸옥틸 테레프탈레이트 10 내지 60 중량%, 및 디부틸 테레프탈레이트 1 내지 15 중량%를 포함하여 이루어질 수 있고, 이 범위 내에서 수지의 가공성 및 흡수속도가 우수하다.
- [0035] 또 다른 일례로, 상기 에스테르계 가소제는 디옥틸 테레프탈레이트 47 내지 70 중량%, 부틸옥틸 테레프탈레이트 20 내지 50 중량%, 및 디부틸 테레프탈레이트 3 내지 10 중량%를 포함하여 이루어질 수 있고, 이 범위 내에서 수지의 가공성 및 흡수속도가 우수하다.

[0036] 또 다른 일례로, 상기 에스테르계 가소제는 디옥틸 테레프탈레이트 64.5 내지 98.9 중량%, 부틸옥틸 테레프탈레이트 1 내지 32 중량%, 및 디부틸 테레프탈레이트 0.1 내지 3.5 중량%를 포함하여 이루어질 수 있고, 이 범위 내에서 수지의 가공성 및 흡수속도가 우수하다.

[0037] 상기 에스테르계 가소제는 일례로 에테르 프리(ether-free) 가소제일 수 있고, 이 범위 내에서 가소화 효율이 좋고, 작업성이 우수한 효과가 있다.

[0038] 본 기재의 에테르 프리는 가소제 내에 포함된 에테르 성분이 1,000 ppm 이하, 100 ppm 이하, 혹은 10 ppm 이하인 것을 의미한다.

[0039] 상기 에테르 성분은 일례로 출발물질, 반응물 간의 질량비, 반응온도, 반응시간, 촉매 종류, 촉매 투입량 등으로 조절할 수 있다.

[0040] 상기 옥틸은 일례로 2-에틸헥실이고, 이 경우 가공성 및 흡수속도가 우수한 효과가 있다.

[0041] 본 기재의 수지 조성물은 상기 에스테르계 가소제와 비닐계 수지 또는 염화비닐계 수지를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0042] 상기 비닐계 수지는 이 기술분야에서 비닐계 수지로 인정되는 수지인 경우 특별히 제한되지 않고, 염화비닐계 수지 또한 이 기술분야에서 염화비닐계 수지로 인정되는 수지인 경우 특별히 제한되지 않는다.

[0043] 상기 에스테르계 가소제는 일례로 상기 수지 100 중량부를 기준으로 5 내지 100 중량부로 포함될 수 있다.

[0044] 상기 수지 조성물은 일례로 충진제를 더 포함할 수 있다.

[0045] 상기 충진제는 일례로 상기 수지 100 중량부를 기준으로 10 내지 300 중량부, 50 내지 200 중량부, 혹은 100 내지 200 중량부일 수 있다.

[0046] 상기 수지 조성물은 일례로 안정화제, 안료, 활제 및 발포제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0047] 상기 안정화제, 안료, 활제 및 발포제는 일례로 각각 상기 수지 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 20 중량부, 혹은 1 내지 15 중량부일 수 있다.

[0048] 이하, 본 기재의 이해를 돋기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 기재를 예시하는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0049] [실시예]

[0050] 실시예 1

[0051] 교반기, 응축기 및 데칸터가 설치된 반응기에 디옥틸 테레프탈레이트 1000 g 및 부탄올 70 g를 투입한 다음, 질소 분위기 하 140 °C의 반응온도에서 촉매 없이 5 시간 동안 트랜스-에스테르화 반응시켜 디옥틸 테레프탈레이트(이하, DOTP) 98.9 중량%, 부틸옥틸 테레프탈레이트(이하, BOTP) 1.0 중량% 및 디부틸 테레프탈레이트(이하, DBTP) 0.1 중량%를 포함하는 반응 생성물을 수득하였다.

[0052] 상기 반응 생성물을 혼합증류하여 부탄올 및 2-에틸헥실알코올을 제거하고 최종 에스테르계 가소제를 제조하였다.

[0053] 제조된 에스테르계 가소제에서 에테르(ether) 성분이 10 ppm 미만으로 검출되었다.

[0054] 상기 실시예 1의 트랜스-에스테르화 반응의, 반응시간에 따른 BOTP의 생성량(%) 변화는 하기 도 1에 도시하였다.

[0055] 실시예 2

[0056] 상기 실시예 1에서 반응온도를 160 °C로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 트랜스-에스테르화 반응시켜 DOTP 76.5 중량%, BOTP 21.5 중량% 및 DBTP 2.0 중량%를 포함하는 반응 생성물을 수득하였고, 이 생성물을 동일한 방법으로 증류하여 최종 에스테르계 가소제를 제조하였다.

[0057] 제조된 에스테르계 가소제에서 에테르(ether) 성분이 10 ppm 미만으로 검출되었다.

[0058] 상기 실시예 2의 트랜스-에스테르화 반응의, 반응시간에 따른 BOTP 생성량(%) 변화는 하기 도 1에 도시하였다.

실시예 3

[0060] 상기 실시예 1에서 유기산 촉매를 DOTP 투입량의 0.1 중량%에 해당하는 양(1.0g)으로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 트랜스-에스테르화 반응시켜 DOTP 95.0 중량%, BOTP 4.8 중량% 및 DBTP 0.2 중량%를 포함하는 반응 생성물을 수득하였고, 이 생성물을 동일한 방법으로 증류하여 최종 에스테르계 가소제를 제조하였다.

[0061] 제조된 에스테르계 가소제에서 에테르(ether) 성분이 300 ppm 검출되었다.

[0062] 상기 실시예 3의 트랜스-에스테르화 반응의, 반응시간에 따른 BOTP 생성량(%) 변화는 하기 도 1에 도시하였다.

실시예 4

[0064] 상기 실시예 2에서 유기산 촉매를 DOTP 투입량의 0.1 중량%에 해당하는 양(1.0 g)으로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 트랜스-에스테르화 반응시켜 DOTP 73.6 중량%, BOTP 24.0 중량% 및 DBTP 2.4 중량%를 포함하는 반응 생성물을 수득하였고, 이 생성물을 동일한 방법으로 증류하여 최종 에스테르계 가소제를 제조하였다.

[0065] 제조된 에스테르계 가소제에서 에테르(ether) 성분이 500 ppm 검출되었다.

[0066] 상기 실시예 4의 트랜스-에스테르화 반응의, 반응시간에 따른 BOTP 생성량(%) 변화는 하기 도 1에 도시하였다.

실시예 5

[0068] 상기 실시예 1에서 반응온도를 180 °C로 하고, 유기산 촉매를 DOTP 투입량의 0.1 중량%에 해당하는 양(1.0 g)으로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 트랜스-에스테르화 반응시켜 DOTP 93.2 중량%, BOTP 6.3 중량% 및 DBTP 0.5 중량%를 포함하는 반응 생성물을 수득하였고, 이 생성물을 동일한 방법으로 증류하여 최종 에스테르계 가소제를 제조하였다.

[0069] 상기 실시예 5의 트랜스-에스테르화 반응의, 반응시간에 따른 BOTP 생성량(%) 변화는 하기 도 1에 도시하였다.

실시예 6

[0071] 고반기, 응축기 및 테칸터가 설치된 반응기에 DOTP 1000 g 및 BuOH 130 g를 투입한 다음, 질소 분위기 하 160 °C의 반응온도에서 유기산 촉매를 DOTP 투입량의 1.0 중량%에 해당하는 양(10.0 g)으로 투입하여 5 시간 동안 트랜스-에스테르화 반응시켜 DOTP 64.5 중량%, BOTP 32.0 중량% 및 DBTP 3.5 중량%를 포함하는 반응 생성물을 수득하였다.

[0072] 상기 생성물을 혼합증류하여 부탄올 및 2-에틸헥실알코올을 제거하고 최종 에스테르계 가소제를 제조하였다.

[0073] 상기 실시예 6의 트랜스-에스테르화 반응의, 반응시간에 따른 BOTP 생성량(%) 변화는 하기 도 2에 도시하였다.

실시예 7

[0075] 상기 실시예 6에서 BuOH를 100 g 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 트랜스-에스테르화 반응시켜 DOTP 69.9 중량%, BOTP 27.1 중량% 및 DBTP 3.0 중량%를 포함하는 반응 생성물을 수득하였고, 이 생성

물을 동일한 방법으로 중류하여 최종 에스테르계 가소제를 제조하였다.

[0076] 상기 실시예 7의 트랜스-에스테르화 반응의, 반응시간에 따른 BOTP 생성량(%) 변화는 하기 도 2에 도시하였다.

실시예 8

[0078] 상기 실시예 7에서 혼합중류 대신 2단계 중류로 부탄올 및 2-에틸헥실알코올을 각각 제거한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하여 최종 DOTP:BOTP:DBTP(중량비)가 88.1:10.7:1.2인 에스테르계 가소제를 제조하였다.

실시예 9

[0080] 상기 실시예 1에서 반응온도를 150 °C로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 트랜스-에스테르화 반응시켜 DOTP 86.5 중량%, BOTP 12.5 중량% 및 DBTP 1.0 중량%를 포함하는 반응 생성물을 수득하였고, 이 생성물을 동일한 방법으로 중류하여 최종 에스테르계 가소제를 제조하였다.

[0081] 제조된 에스테르계 가소제에서 에테르(ether) 성분이 200 ppm 검출되었다.

[0082] 상기 실시예 9의 트랜스-에스테르화 반응의, 반응시간에 따른 BOTP 생성량(%) 변화는 하기 도 1에 도시하였다.

실시예 10

[0084] 상기 실시예 1에서 반응온도를 170 °C로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 트랜스-에스테르화 반응시켜 DOTP 74.4 중량%, BOTP 23.1 중량% 및 DBTP 2.5 중량%를 포함하는 반응 생성물을 수득하였고, 이 생성물을 동일한 방법으로 중류하여 최종 에스테르계 가소제를 제조하였다.

[0085] 상기 실시예 10의 트랜스-에스테르화 반응의, 반응시간에 따른 BOTP 생성량(%) 변화는 하기 도 1에 도시하였다.

비교예 1

[0087] 상기 실시예 4에서 DOTP 대신 DBTP 1000 g을 사용하고, BuOH 대신 2-에틸헥실알코올을 300 g 투입하여 5 시간 동안 트랜스-에스테르화 반응시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 트랜스-에스테르화 반응시켜 DOTP 4.3 중량%, BOTP 1.0 중량% 및 DBTP 94.7 중량%를 포함하는 반응 생성물을 수득하였고, 이 생성물을 동일한 방법으로 중류하여 최종 에스테르계 가소제를 제조하였다.

비교예 2

[0089] 상기 실시예 4에서 부탄올의 투입량을 DOTP의 90 중량%에 해당하는 양(900 g)으로 투입한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 트랜스-에스테르화 반응시켜 DOTP 17.2.5 중량%, BOTP 72.0 중량% 및 DBTP 10.8 중량%를 포함하는 반응 생성물을 수득하였고, 이 생성물을 동일한 방법으로 중류하여 최종 에스테르계 가소제를 제조하였다.

비교예 3

[0091] 온도 센서, 기계식 교반기, 응축기, 데칸터(Decantor) 및 질소 주입장치가 부착된 5구 둥근 플라스크에 테레프탈산 498.3 g, n-부탄올 111.0 g 및 2-에틸헥산을 976.5 g을 유기산 촉매인 70% 메탄 술포닉산(methane sulfonic acid) 32 g을 사용하여 140 °C에서 180 °C까지 서서히 승온하면서 약 5 시간 동안 에스테르화 반응시킨 다음, 냉각 후 물로 1회 수세한 다음, 감압 하에 가열하는 방법으로 텔알코올시켜 최종 에스테르계 가소제를 제조하였다.

[0092] 제조된 에스테르계 가소제는 DOTP 19.5 중량%, BOTP 75.5 중량% 및 DBTP 5.0 중량%이었고, 에테르(ether) 성분은 32,000 ppm이었다.

[0093] [시험예]

[0094] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 2에서 제조한 가소제의 물성을 하기의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1, 도 1 및 2에 나타내었다.

[0095] * DOTP, BOTP 및 DBTP의 함량(wt%): Agilent사의 가스 크로마토그래프 기기(Agilent 7890 GC, 컬럼: HP-5, 캐리어 가스: 헬륨)를 이용하여 측정하였다.

[0096] * 에테르(ether) 함량: Agilent사의 가스 크로마토그래프 기기(Agilent 7890 GC, 컬럼: HP-5, 캐리어 가스: 헬륨)를 이용하여 측정하였다.

[0097] * 흡수속도: 77 °C, 60 rpm, PVC(제품명: LS 100) 400 g 및 가소제 200 g의 믹싱 조건 하에서 믹서기(제품명: Brabender)를 사용하여 레진과 가소제가 서로 혼합되어 믹서의 토크가 안정화되는 상태가 되기까지의 시간을 측정하여 평가하였다.

[0098] * 발포성: PVC(제품명: PB 900) 100 중량부, 가소제 75 중량부, 충진제 130 중량부, 안정화제 4 중량부, TiO₂ 13 중량부 및 발포제 3 중량부를 배합하여 콜을 만든 다음, 이 콜을 벽지로 사용하는 원지(종이)위에 얇게 코팅하고, 230 °C에서 70 초간 발포시킨 후 단면을 잘라 셀(cell) 상태를 광학 현미경으로 관찰하여, 셀(cell)의 크기, 모양 및 배열의 균일한 정도로 5 등급으로 평가하였다(1 등급(우수)~ 5 등급(열악)).

표 1

	총매(%)	반응온도(°C)	반응시간(h)	흡수속도(m:s)	발포성
실시예 1	무	140	5	6:10	3
실시예 2	무	160	5	4:30	1
실시예 3	0.1	140	5	6:00	4
실시예 4	0.1	160	5	4:11	1
실시예 5	0.1	180	5	5:48	3
실시예 6	1.0	160	4	3:42	1
실시예 7	1.0	160	4	4:01	1
실시예 8	1.0	160	4	5:58	2
실시예 9	무	150	5	5:50	3
실시예 10	무	170	5	4:25	1
비교예 1	0.1	160	5	2:13	4
비교예 2	0.1	160	5	2:52	3
비교예 3	4.5	140~180	5	2:50	3

[0100] *발포성 : 1(좋음)~5(나쁨)

[0101] 본 기재의 에스테르계 가소제의 제조방법은 부틸옥틸 테레프탈레이트를 원하는 조성대로 자유롭게 제조할 수 있고, 이로부터 제조된 에스테르계 가소제(실시예 1 내지 10)는, 상기 표 1에 나타낸 바와 같이 흡수속도가 모두 3:42 내지 6:10(m:s) 범위로 우수하여 작업성이 크게 개선되고, 수지의 발포성이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다.

[0102] 그러나, 본 기재의 에스테르계 가소제의 제조방법과 다른 제조방법으로 제조된 에스테르계 가소제(비교예 1 및 2)는 흡수속도가 너무 빨라 젤화가 촉진되고, 따라서 작업성 및 발포성이 크게 떨어짐을 확인할 수 있었다.

[0103] 또한, 본 기재의 에스테르계 가소제의 제조방법은 반응시간이 짧고, 물에 잘 녹는 부틸알코올이 소비될 뿐 부산물로 생성되지 않아 폐수 처리 문제가 거의 발생하지 않는 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

[0104] 또한, 하기 도 1에 나타낸 바와 같이(실시예 1 내지 5 및 실시예 9 내지 10의 경우), 본 기재에 따른 트랜스-에스테르화 반응은 촉매를 사용한 경우나 사용하지 않은 경우 모두 대략 140 °C 초과 내지 180 °C 미만의 반응온도에서 BOTP 생성량이 크게 증가하여, 원하는 조성비의 에스테르계 가소제가 용이하게 얻어지는 것을 확인할 수

있었다.

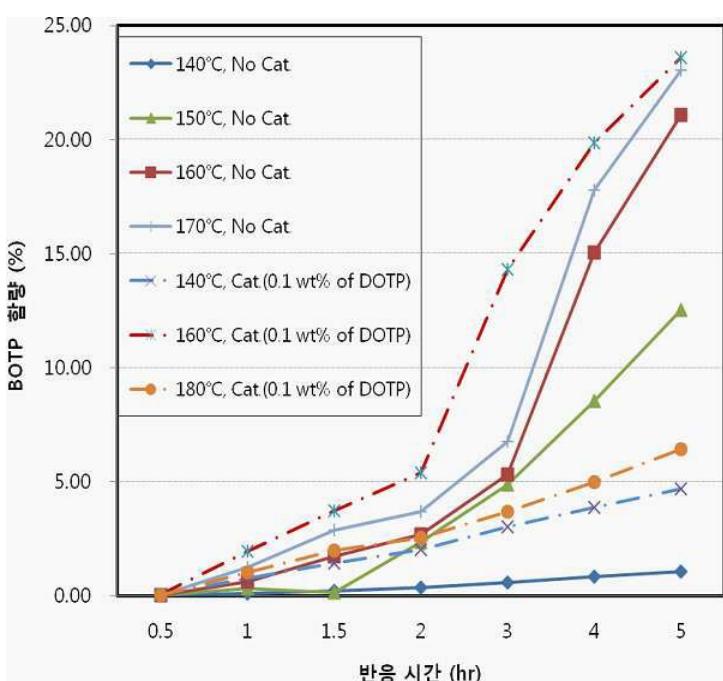
[0105] 또한, 하기 도 2에 나타낸 바와 같이(실시예 6, 7의 경우), 본 기재에 따른 트랜스-에스테르화 반응은 부틸알코올의 투입량을 증가시키는 경우 BOTP 생성량이 일정하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0106] 또한, 본 기재에 따른 트랜스-에스테르화 반응 후 중류방법을 달리하여 잔류 알코올을 제거하는 경우, 혼합중류(실시예 6 및 7)에 비해 2단계 중류(실시예 8)가 BOTP 생성량이 큰 폭으로 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

[0107] 또한, 본 기재에 따른 트랜스-에스테르화 반응이 아닌, 에스테르화 반응에 의하여 에스테르계 가소제를 제조하는 경우(비교예 3), 제조 공정을 제어하기가 상대적으로 어렵고, 폐수 처리에 문제가 많았으며, 원하는 에스테르계 가소제 조성을 얻는 것이 용이하지 않음을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2

