



등록특허 10-2464692



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월09일
(11) 등록번호 10-2464692
(24) 등록일자 2022년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/08 (2006.01) *C08L 91/06* (2006.01)
C08L 93/04 (2006.01) *C09D 193/04* (2006.01)
C09F 1/04 (2006.01) *C09J 123/08* (2006.01)
C09J 193/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 23/0853 (2013.01)
C08L 91/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7030307

(22) 출원일자(국제) 2016년03월24일
심사청구일자 2021년03월24일

(85) 번역문제출일자 2017년10월20일

(65) 공개번호 10-2017-0137785

(43) 공개일자 2017년12월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/024056

(87) 국제공개번호 WO 2016/154456
국제공개일자 2016년09월29일

(30) 우선권주장
62/138,697 2015년03월26일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
JP06501515 A
WO2012132906 A1
KR1020140022059 A
JP2003502459 A

(73) 특허권자
크라튼 케미칼, 엘엘씨
미국 플로리다 잭슨빌 사우스사이드 불러바드
9000 스위트 1200 (우편번호 32256)

(72) 발명자
랑어, 조스, 에이치.엠.
네덜란드 1325 엘피 알미어 말린 디트리치스트라
아트 8
샤프만, 마크, 씨.
네덜란드 1326 피티 알미어 퀵스텝스트라아트 44
힌크, 저스티나, 제이.
네덜란드 1322 씨이 알미어 트란시스토스트라아트
16

(74) 대리인
특허법인차, 차윤근

전체 청구항 수 : 총 13 항

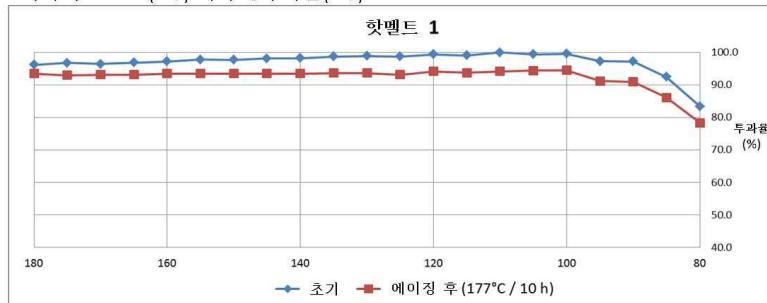
심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 **로진 에스테르와 에틸렌 중합체를 포함하는 조성물****(57) 요약**

에틸렌과 중합하는, 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체로부터 유래되는 에틸렌 중합체(예컨대, 에틸렌과 비닐 아세테이트로부터 유래되는 비교적 높은 용융 지수를 가진 공중합체, 또는 저분자량 공중합체 및/또는 에틸렌과 n-부틸 아크릴레이트로부터 유래되는 비교적 높은 용융 지수를 가진 공중합체, 또는 저(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1

초기 및 에이징 후 핫멜트 1이 도시된 온도 범위(80 내지 180°C)를 따라
나타내는 온도(X축) 대비 광투과율(Y축)



분자량 공중합체) 및 로진 에스테르를 포함하는 조성물이 개시된다. 이 로진 에스테르는 낮은 하이드록실가(예컨대, 하이드록실가가 6 또는 5 이하), 낮은 산가(예컨대, 10 이하의 산가), 비교적 낮은 PAN가(예컨대, 22 미만, 또는 8 내지 20 사이의 PAN가), 비교적 높은 제3 모멘트 또는 제3 파워 평균 분자량(M_z)(예컨대, 2500 내지 12000 g/mol 사이의 M_z 값), 낮은 황 함량(예컨대, 산화방지제 첨가 전에 600ppm 미만의 황 함량), 또는 이의 조합을 보유할 수 있다. 조성물은 높은 열 스트레스 내성(예컨대, 52°C 초과, 또는 48°C 내지 60°C 사이의 열 스트레스 통과 온도 값) 및/또는 열에이징 시 향상된 점도 안정성 및/또는 색 안정성 및/또는 향상된 용화성을 나타낼 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08L 93/04 (2013.01)

C09D 193/04 (2013.01)

C09F 1/04 (2013.01)

C09J 123/0853 (2013.01)

C09J 193/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

로진의 에스테르화에 의해 유도된 로진 에스테르로서,

상기 로진 에스테르는, 하기를 포함하는 방법에 의하여 제조되는 것이고:

로진, 카르복실산 모이어티 및 알코올을 포함하는 반응물들을 170°C 이상의 온도에서 접촉시키는 단계,

에스테르화 촉매의 존재 하에, 및 불균등화 촉매의 존재 하에 또는 0.05 중량% 미만의 불균등화 촉매의 존재 하에 300°C의 최대 온도에서 상기 반응물을 에스테르화하여 제1 황 함량을 갖는 로진 에스테르를 형성하는 단계; 및

잔류 반응물 및 휘발성 물질을 제거하여 상기 로진 에스테르를 회수하는 단계;

여기서, 상기 로진 에스테르는,

7 이하의 하이드록실가(hydroxyl number)

ASTM D5296-05에 기술된 바에 따라 겔 투과 크로마토그래피(GPC, gel permeation chromatography)로 측정했을 때 2500 내지 12000 g/mol의 M_z 값,

100°C 초과의 연화점, 및

25 이하의 PAN가(PAN number)

를 갖는 것인,

로진 에스테르.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 로진 에스테르의 제조 방법은, 제2 황 함량을 갖는 로진 에스테르를 위해, 함황(sulfur-containing) 산화방지제 또는 함황 첨가제 중 적어도 하나를 상기 회수된 로진 에스테르에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 것이고, 상기 제1 황 함량은 상기 제2 황 함량 이하인, 로진 에스테르.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 로진, 카르복실산 모이어티 및 알코올을 포함하는 상기 반응물들은 하이드록실 작용기의 총 화학양론적 양에 비해 화학양론적 과량의 카르복실산 작용기를 포함하는 것인, 로진 에스테르.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 로진 에스테르는 40 중량% 미만의 에스테르화된 데하이드로아비에트산(dehydroabietic acid)을 갖는 것인, 로진 에스테르.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 PAN가에 대한 상기 에스테르화된 데하이드로아비에트산의 비가 5 미만인, 로진 에스테르.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 로진 에스테르는 10 이하의 산가를 갖는 것인, 로진 에스테르.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 하이드록실가와 상기 산가의 합이 12 이하인, 로진 에스테르.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 로진 에스테르는 0 초과 내지 10 중량%의 테트라하이드로아비에트산을 갖는 것인, 로진 에스테르.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 로진 에스테르는 1700 내지 4000 g/mol의 Mn 값 및 1100 내지 2000 g/mol의 Mw 값을 갖는 것인, 로진 에스테르.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 로진 에스테르는 177°C에서 10 시간 동안 열 에이징(aging) 후 80°C 내지 180°C의 온도 범위에서 75%를 초과하는 탁도 광투과율을 갖는 것인, 로진 에스테르.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반응물은 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물을 상기 반응물의 총 중량에 대해 0 초과 내지 10 중량%로 포함하는 것인, 로진 에스테르.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반응물은 석신산, 글루타르산, 아디프산, 세바스산 또는 1,4-시클로헥산디카르복실산, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 포화 지방족 디카르복실산을 상기 반응물의 총 중량에 대해 0 초과 내지 10 중량%로 포함하는 것인, 로진 에스테르.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 따른 로진 에스테르를 포함하는 조성물로서,

상기 조성물은 열가소성 도로 표식 포뮬레이션, 타이어 포뮬레이션 또는 접착제 포뮬레이션인, 조성물.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

청구항 121

삭제

청구항 122

삭제

청구항 123

삭제

청구항 124

삭제

청구항 125

삭제

청구항 126

삭제

청구항 127

삭제

청구항 128

삭제

청구항 129

삭제

청구항 130

삭제

청구항 131

삭제

청구항 132

삭제

청구항 133

삭제

청구항 134

삭제

청구항 135

삭제

청구항 136

삭제

청구항 137

삭제

청구항 138

삭제

청구항 139

삭제

청구항 140

삭제

청구항 141

삭제

청구항 142

삭제

청구항 143

삭제

청구항 144

삭제

청구항 145

삭제

청구항 146

삭제

청구항 147

삭제

청구항 148

삭제

청구항 149

삭제

청구항 150

삭제

청구항 151

삭제

청구항 152

삭제

청구항 153

삭제

청구항 154

삭제

청구항 155

삭제

청구항 156

삭제

청구항 157

삭제

청구항 158

삭제

청구항 159

삭제

청구항 160

삭제

청구항 161

삭제

청구항 162

삭제

청구항 163

삭제

청구항 164

삭제

청구항 165

삭제

청구항 166

삭제

청구항 167

삭제

청구항 168

삭제

청구항 169

삭제

청구항 170

삭제

청구항 171

삭제

청구항 172

삭제

청구항 173

삭제

청구항 174

삭제

청구항 175

삭제

청구항 176

삭제

청구항 177

삭제

청구항 178

삭제

청구항 179

삭제

청구항 180

삭제

청구항 181

삭제

청구항 182

삭제

청구항 183

삭제

청구항 184

삭제

청구항 185

삭제

청구항 186

삭제

청구항 187

삭제

청구항 188

삭제

청구항 189

삭제

청구항 190

삭제

청구항 191

삭제

청구항 192

삭제

청구항 193

삭제

청구항 194

삭제

청구항 195

삭제

청구항 196

삭제

청구항 197

삭제

청구항 198

삭제

청구항 199

삭제

청구항 200

삭제

청구항 201

삭제

청구항 202

삭제

청구항 203

삭제

청구항 204

삭제

청구항 205

삭제

청구항 206

삭제

청구항 207

삭제

청구항 208

삭제

청구항 209

삭제

청구항 210

삭제

청구항 211

삭제

청구항 212

삭제

청구항 213

삭제

청구항 214

삭제

청구항 215

삭제

청구항 216

삭제

청구항 217

삭제

청구항 218

삭제

청구항 219

삭제

청구항 220

삭제

청구항 221

삭제

청구항 222

삭제

청구항 223

삭제

청구항 224

삭제

청구항 225

삭제

청구항 226

삭제

청구항 227

삭제

청구항 228

삭제

청구항 229

삭제

청구항 230

삭제

청구항 231

삭제

청구항 232

삭제

청구항 233

삭제

청구항 234

삭제

청구항 235

삭제

청구항 236

삭제

청구항 237

삭제

청구항 238

삭제

청구항 239

삭제

청구항 240

삭제

청구항 241

삭제

청구항 242

삭제

청구항 243

삭제

청구항 244

삭제

청구항 245

삭제

청구항 246

삭제

청구항 247

삭제

청구항 248

삭제

청구항 249

삭제

청구항 250

삭제

청구항 251

삭제

청구항 252

삭제

청구항 253

삭제

청구항 254

삭제

청구항 255

삭제

청구항 256

삭제

청구항 257

삭제

청구항 258

삭제

청구항 259

삭제

청구항 260

삭제

청구항 261

삭제

청구항 262

삭제

청구항 263

삭제

청구항 264

삭제

청구항 265

삭제

청구항 266

삭제

청구항 267

삭제

청구항 268

삭제

청구항 269

삭제

청구항 270

삭제

청구항 271

삭제

청구항 272

삭제

청구항 273

삭제

청구항 274

삭제

청구항 275

삭제

청구항 276

삭제

청구항 277

삭제

청구항 278

삭제

청구항 279

삭제

청구항 280

삭제

청구항 281

삭제

청구항 282

삭제

청구항 283

삭제

청구항 284

삭제

청구항 285

삭제

청구항 286

삭제

청구항 287

삭제

청구항 288

삭제

청구항 289

삭제

청구항 290

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 일반적으로 에틸렌과 중합하는 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체에서 유래되는 에틸렌 중합체 및 로진 에스테르 유도체를 포함하는 조성물, 뿐만 아니라 이를 제조하는 방법 및 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에틸렌과 중합하는 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체에서 유래되는 에틸렌 중합체(예

건대, 비닐 아세테이트 또는 다른 모노카르복실산의 비닐 에스테르에서 유래되는 중합체, 예컨대 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트)(EVA), 또는 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르에서 유래되는 공중합체, 예컨대 에틸렌 n-부틸 아크릴레이트(EnBA))는 매우 다양한 용도에 사용된다. 예를 들어, EVA는 부직재료와 결부된 종이 및 포장지에 사용되는 핫멜트 접착제, 접착제 테이프, 전기 및 전자 접합, 일반 목재 조립체, 도로 표식 및 포장 표식 용도, 기타 산업 조립체에 흔히 이용된다. EnBA는 낮은 적용 온도의 핫멜트 접착제를 비롯해서 다양한 핫멜트 접착제 용도에 사용된다. EnBA는 EVA에 비해 비교적 낮은 유리전이온도 T_g 를 보유한다. EnBA를 기반으로 하는 핫멜트 접착제는 특히 어려운 기재들에 대한 더 높은 접착성, 더 우수한 내열성, 금속 및 유리에 대한 증가된 접착성을 제공할 수 있고, 유익한 저온 사용 성질을 제공할 수 있다. 또한, 비교적 낮은 분자량의 에틸렌 공중합체의 혼합물을 포함하는 핫멜트 접착제는 약 100°C 내지 약 150°C의 온도에서 적용될 수 있고 예상외의 인성을 가진 양호한 결합 강도, 양호한 내열성 및 허용성의 적용 점도를 가진 핫멜트 접착제로써의 유용성이 발견되었다. 이의 예로는 높은 용융 유동지수 값을 가진 비교적 저분자량 EnBA 공중합체, 또는 EVA 공중합체와의 블렌드와 같은 EnBa 공중합체 유래의 블렌드로써, 약 100°C 내지 약 150°C의 온도에서 적용될 수 있고, 예상외의 인성을 가진 양호한 결합 강도, 양호한 내열성 및 허용성의 적용 점도를 가진 핫멜트 접착제를 산출할 수 있다.

[0003]

시중에서 입수할 수 있는 많은 핫멜트 접착제는 모든 성분들의 완전한 용융을 보장하고 만족스러운 적용 점도를 달성하기 위해 177°C 이상의 온도를 필요로 한다. 이러한 고온은 화상 및 잔류 휘발물의 흡입과 같은 안전성 위험을 증가시킨다. 또한, 고온의 이용은 더 많은 에너지를 필요로 한다. 접착제 포뮬레이션은 150°C 이하, 바람직하게는 약 140°C 이하, 더욱 바람직하게는 약 135°C 이하, 특히 더 바람직하게는 약 120°C에서, 최하 약 100°C의 온도에서 적용될 수 있는 것이 개발되어 있다. 일반적으로, 종종 용융 지수(MI)라고 지칭되기도 하는 용융 유동 지수가 비교적 높은, 예컨대 MI 값이 예컨대 400 g/10min 이상, 또는 대안적으로 MI 값이 750 g/10min 이상인 저분자량의 중합체 또는 공중합체가 여기에 적용된다. 이러한 저온 적용의 핫멜트 접착제에 적용된 중합체의 예는 EnBA 공중합체, 또는 EVA 공중합체로써, MI 값이 예컨대 400 g/10min 이상, 또는 MI 값이 750 g/10min 이상인 것이거나, 또는 이의 블렌드이다. 특정 이론으로 국한하려는 것은 아니지만, 이러한 저온 적용의 핫멜트 접착제에서 인성, 내열성 및 기재에 대한 특별한 접착성과 같은 접착제 성질의 상실을 방지하기 위해, 비교적 높은 평균분자량과 비교적 높은 연화점을 가진 로진 에스테르와 같은 점착제(tackifier) 또는 수지를 적용하여, 열 스트레스 내성(HSR)과 같은 접착제 성질을 허용 수준으로 제공할 수 있을 것으로 생각된다. 증가된 평균분자량 값(M_n , M_w 및 특히 더 높은 파워 평균 분자량, 예컨대 M_z 및 M_{z+1} (g/mol))을 가진 로진 에스테르와 같은 수지 또는 점착제는, 이로부터 유래되는 낮은 적용 온도의 핫멜트 접착제의 내열 성능과 같은 더 우수한 접착제 성질에 기여하여 이점을 제공한다. 또한, 저온 적용의 핫멜트 접착제는 일반적으로 낮은 용융 피셔 트롭쉬 왁스(Fischer-Tropsch wax) 또는 파라핀 왁스와 같은 왁스도 포함할 것이다.

[0004]

일반적으로, 고분자량 성분들의 혼합이 최종적으로 산출되는 덜 유리한 혼합 기여 엔트로피(ΔS_m)에 기인할 수 있는 덜 유리한 혼합 자유 에너지(ΔG_m)를 초래할 가능성이 클 것이라는 것은 예컨대 통계 역학을 적용함으로써 추론할 수 있다. 혼합 자유 에너지는 혼합 엔트로피와 관련이 있다: $\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$ (여기서, ΔH_m 은 혼합 엔탈피를 나타내고, T는 절대 온도를 나타낸다). 용어 ΔS_m 은 로진 에스테르 분자 및 중합체 분자와 같이 다른 성분들의 분자를 혼합한 직후에는 0보다 클 것이지만, ΔS_m 의 값은 혼합 성분들의 분자량 값이 증가할수록 일반적으로 감소할 것이고, 즉 열역학적 $\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$ 수학식에서 T · ΔS_m 용어는 이러한 경우 비교적 더 작아질 것이다.

[0005]

이러한 더 큰 분자 실체들을 혼합하는 경우에 혼합 자유 에너지(ΔG_m)에 대한 비교적 작은 혼합 기여 엔트로피(ΔS_m)는 일반적으로 최종 혼합물에서 성분들의 악화된 용화도를 초래할 것이다. 수지-중합체 용화성(compatibility)에 대한 임계 M_w 값 이상으로 증가한 수지 분자량의 유해 효과는 문헌[J.B. Class and S.G. Chu. The viscoelastic properties of rubber-resin blends. II, The effect of resin molecular weight. Journal of Applied Polymer Science 1985, 30, 815-824, 본원에 전문이 참고 인용됨]에 보고되어 있다.

[0006]

에틸렌 및 비닐알카노에이트 단량체 기반의 중합체, 예컨대 EVA, 또는 에틸렌 및 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체 기반의 중합체, 예컨대 EnBA로 예시된 바와 같은 에틸렌 공중합체는 일반적으로 화학적 구조에 방향족 고리 또는 방향족 모이어티(moiety)를 포함하지 않는다. 다른 화학 성분의 혼합에서 용해성 또는 용화성 성능에 관하여 당업자에게 잘 알려져 있는 유명한 격언은 '같은 것끼리 용해한다'이다. 본질적으로, 이러한 '같

은 것끼리 용해한다'란 표현은 혼합 자유 에너지(ΔG_m)의 열역학적 수학식에서 혼합 엔탈피(ΔH_m) 기여와 관련이 있는 것이다: $\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$. 즉, 낮은 방향족 함량을 가진 중합체 또는 비-방향족 중합체 성분과 혼합될 때, 로진 에스테르의 방향족성 정도는 핫멜트 접착제 제조 공정에서 낮은 양(positive)의 혼합 엔탈피(ΔH_m) 값, 또는 특히 더 바람직하게는 음(negative)의 ΔH_m 값에 기여하기 위해, 바람직하게는 가능한 한 낮아야만 하는 것으로 추론될 수 있다. 이에 따라, 비교적 낮은 로진 에스테르 방향족성 정도가 더욱 최적의, 즉 음의 혼합 자유 에너지(ΔG_m) 값에 기여하여, 최종적으로 핫멜트 접착제 용화성 정도에 양의 효과를 미칠 수 있는 것으로 생각된다. 방향족성은 방향족 고리에 부착된 방향족 탄소 원자와 방향족 수소 원자의 상대적 수로써 정의된다. 방향족성은 핵자기공명(NMR) 분광분석을 통해, 예컨대 방향족 고리에 부착된 수소 원자의 상대적 수를 측정하거나, 또는 적당히 선택된 용매 시스템을 이용한 운점(cloud point) 측정을 통해 분석할 수 있다. 접착제 성능에 미치는 접착제 방향족성의 효과에 대한 더 많은 정보는 문헌[O'Brien, E.P.; Germinario, L.T.; Robe, G.R.; Williams, T.; Atkins, D.G.; Moroney, D.A.; Peters, M.A. Fundamentals of hot-melt pressure-sensitive adhesive tapes: the effect of tackifier aromaticity. *J.Adhesion Sci.Technol.* 2007, 21, 637-661, 본원에 전문이 참고 인용됨]에서 찾아볼 수 있다.

[0007] 이러한 혼합 자유 에너지에 대한 엔탈피 및 엔트로피 기여는 낮은 적용 온도의 핫멜트 접착제 용화성과 관련하여 중대한 기술적 문제가 될 수 있는데, 그 이유는 일반적으로 핫멜트 접착제 HSR 성능을 산업적으로 적용할 수 있는 낮은 적용 온도의 핫멜트 접착제에 필요한 더 높은 수준으로 조정하기 위해, 상기 낮은 적용 온도의 핫멜트 접착제에 적용된 수지 분자량을 더 높은 수준으로 증가시켜야만 하기 때문이다. 이러한 산업적으로 적용할 수 있는 낮은 적용 온도의 핫멜트 접착제에서, 최종 용화성은 비용화성의 한계에 쉽게 접근하거나 또는 초과할 것으로 예상할 수 있다. 수지의 분자량 분포의 영향 외에도, 수지의 연화점뿐만 아니라 핫멜트 접착제 점도는 접착제 열 응력 내성 성능에 관련이 있는 인자들로 간주될 수 있다. 기본 구조-성질 관계는 복잡하고, 예컨대 암브로시니의 공보[Ambrosini, Heat stress resistance of hot-melt adhesives, pp. 166-170, September 1993 *Tappi Journal*, 전문이 참고 인용됨]에 개략된 바와 같이 완전히 이해되지는 않는다.

[0008] 임의의 특정 이론으로 국한하려는 것은 아니지만, 핫멜트 접착제 점도의 증가는 일반적으로 핫멜트 접착제에 존재하는 화학적 성분들의 평균 분자량의 점진적 증가와 관련이 있을 것으로 생각된다.

[0009] 많은 낮은 적용 온도의 핫멜트 접착제 용도들의 경우처럼 용화성이 이미 임계 역치 부근인 경우, 핫멜트 접착제에서 화학적 성분들의 그러한 분자량 증가는 비용화성을 악화시킬 수 있고, 이에 따라 핫멜트 접착제의 더 낮은 접착제 성능이 초래되는 것을 예측할 수 있다.

[0010] 적용된 100°C 이상의 적용 온도 내에서 핫멜트 접착제는 점도 안정성 정도가 높은 것이 중요할 수 있다. 높은 열 점도 안정성 정도는 핫멜트 접착제 용화성의 향상에 기여하며, 이에 따라 핫멜트 접착제의 유해 접착제 성능을 방지할 수 있다는 것을 예측할 수 있다.

[0011] 많은 경우, 예컨대 핫멜트 접착제 포뮬레이션에 사용될 때, 에틸렌과 중합하는 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체 유래의 에틸렌 중합체는 100°C 이상의 승온에서 처리된다. 이러한 용도들에서, 중요한 것은 이 중합체가 상승된 처리 온도에서 점도 안정성을 나타내고 처리 동안 핫멜트 탱크 내에서, 그리고 여러 처리 진행 사이에서 안정성 및 용화성을 유지해야 한다는 것이다. 예를 들면, 핫멜트 접착제 포뮬레이션의 경우, 상승된 처리 온도에서 항온처리 시 접착제의 점도 변화는 시간이 경과함에 따라 기재에 적용되는 접착제의 양에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 비일관성은 핫멜트 접착제를 통해 형성된 접착제 결합 또는 접합의 질을 위험하게 할 수 있다. 또한, 핫멜트 접착제 점도의 증가는 분자량의 증가 및 결화와 관련이 있을 수 있다. 핫멜트 접착제 포뮬레이션의 결화는 핫멜트 접착제의 깨끗한 이동 성질에 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 이는 핫멜트 장치의 노즐을 폐쇄시킬 수 있고, 또는 이러한 폐쇄를 악화시켜 핫멜트 장치의 가동중단시간을 증가시킬 수 있다. 불행히도, 에틸렌과 중합할 수 있고 에스테르 기를 포함하는 하나 이상의 극성 단량체를 가진 공중합체인 에틸렌 공중합체, 예컨대 EVA 또는 EnBA는 핫멜트 접착제 포뮬레이션의 경우에서와 같이 승온에서 제한된 점도 안정성을 나타낼 수 있다. 임의의 특정 이론에 국한되는 것은 아니지만, 에틸렌과 중합하는 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체 유래의 에틸렌 중합체는 핫멜트 접착제 포뮬레이션의 경우에서와 같이 열적으로 불안정할 수 있다. 승온에서 에틸렌 중합체는 분해할 수 있고, 이는 공중합체의 가교결합 및 점도 증가를 초래할 수 있다. 승온에서 에틸렌과 중합하는 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체 유래의 에틸렌 중합체(예컨대, 에틸렌과 비닐 아세테이트 또는 n-부틸 아크릴레이트 유래의 공중합체)의 점도를 안정화시킴으로써, 뿐만 아니라 100°C 내지 150°C 범위와 같은 비교적 낮은 적용 온도에서 핫멜트 접착제 포뮬

레이션은 이의 처리가 크게 향상될 수 있다.

[0012] 말레산 무수물 강화된 로진 에스테르를 기반으로 하는 낮은 적용 온도의 핫멜트 접착제는 공지되어 있다(EP 1,522,566 A2, Haner, 전문이 참고 인용됨). 이러한 딜스-알더(Diels-Elder) 또는 엔(Ene) 반응 강화된 로진 에스테르의 생산은 분자량 및 카르복시기 작용기성을 증가시키기 위해 에스테르화 반응 전에, 추가 반응 단계, 즉 말레산(또는 말레산 무수물) 또는 푸마르산과 같은 친디엔체(dienophile)와 로진의 반응을 필요로 한다. 따라서, 로진 에스테르화의 상부에 추가 딜스-알더 또는 엔 반응 단계의 적용은 주로 에스테르화를 기반으로 하는 평범한 로진 에스테르 생산 공정에 비해, 로진 에스테르 생산 공정에 추가 복잡함과 순환 시간을 더 필요로 할 수 있다. 본 발명에서 로진 에스테르는 이러한 딜스-알더 또는 엔 반응 단계를 필요로 하지 않고, 필요한 로진 에스테르 분자량 분포 및 연화점을 달성하기 위한 주요 화학 반응 종류로써 에스테르화를 기반으로 한다. 또한, 로진, 폴리올 및 방향족 디카르복실산, 소위 방향족 이염기성 산, 예컨대 이소프탈산 또는 테레프탈산을 기반으로 하는 로진 에스테르도 핫멜트 접착제 용도에 사용될 수 있다. 이러한 로진 에스테르는 US 5,120,781(Johnson, 전문이 참고인용됨)에 기술되어 있다. 로진, 폴리올 및 방향족 디카르복실산, 예컨대 이소프탈산 또는 프탈산을 기반으로 하는 로진 에스테르는 상기 혼입된 방향족 모이어티가 없는 대응하는 로진 에스테르보다 상대적 방향족 함량이 더 높을 것이다. 이러한 더 높은 상대적 방향족 함량은 공중합체 구조의 방향족 성도 부족하기 때문에, 대신 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA) 또는 에틸렌-n-부틸 아크릴레이트(EnBA)의 공중합체 융화성 덕분에 계속될 수 있다. 결과적으로, EVA와 EnBA를 융화성으로 유지해야 하는 저온 핫멜트 접착제 용도에서, 상기 로진 에스테르들, 예컨대 SYLVALITE™ RE 110L 및 SYLVALITE™ RE 105L의 열 스트레스 성능 기여는 요구가 많은 산업적 접착제 용도에는 불충분해질 수 있다. 핫멜트 접착제에 사용되는 로진 에스테르는 식품 접촉 승인을 받을 수 있다. 이러한 식품 접촉 승인된 로진 에스테르의 생산에 사용될 수 있는 단량체 성분들은 문헌[EU Plastics Regulation(Regulation (EU) No. 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food)]에 기재되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 상기에 개략된 바와 같은 고찰을 기반으로 할 때, 로진 에스테르가 성능(예컨대, 열 스트레스 내성, 접착제(공)중합체 융화성, 열 산화적-, 색- 및 점도 안정성, 보관수명 및 접착성) 면에서 중요한 핫멜트 접착제 성질에 좋은 기여를 하고, 게다가 식품 접촉 승인 관련 규제를 비롯한 규제 요건들에 정렬하는 저온 적용 핫멜트 접착제에 적용되기 위해, 로진 에스테르 수지에 대한 분명한 상업적, 산업적 요구는 여전히 존재한다. 또한, 스크리드(screed)/압출 적용된 열가소성 포뮬레이션에 더 높은 충전제 부하를 허용할 수 있거나, 또는 분무 적용된 화합물들에서 결합제로서 작용할 수 있고(혼합되고 투하된) 유리 비드, 비-스키드 응집체 및 도로에 향상된 접착성을 통해 성능을 실질적으로 증가시킬 수 있는 고품질의 열가소성 트래픽 라인 화합물에서 결합제로서 적용되는 로진 에스테르 수지에 대한 상업적이고 산업적인 요구도 존재한다. 또한, 향상된 성능 특성을 제공하는 점착화 첨가제 또는 윤간거리향상(tread enhancement) 첨가제 등과 같은 타이어용 첨가제로서 활용될 수 있는 로진 에스테르 수지에 대한 추가 요구도 존재한다. 타이어 산업에서, 높은 연화점 로진 에스테르와 같은 접착제는 트레드 및 타이어의 측벽과 같은 부품이 접착제에 의해 함께 부착되는 타이어 형성 공정 동안 유용할 수 있다. 타이어 및 다른 고무 조성물의 석유계 접착제는 예컨대 문헌[Physical Chemistry of Macromolecules: Macro to Nanosclae: Eds.: C.H.Chan, C.H.Chia, S.Thomas. Apple Academic Press/CRC Press, Taylor & Francis group, 2014, Chapter 17, p.476-502, 본원에 참고 인용됨]에 기술된 바와 같이 환경친화성 수지, 예컨대 로진 에스테르로 교체될 필요성이 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 에틸렌과 중합하는 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체에서 유래되는 에틸렌 중합체, 및 로진 에스테르를 포함하는 조성물을 제공한다. 에틸렌과 중합하는 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체에서 유래되는 저분자량 에틸렌 중합체는 적어도 부분적으로 비닐 알카노에이트 단량체 또는 아크릴레이트 에스테르 단량체 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체와 에틸렌의 중합에서 유래되는 공중합체를 포함한다. 비닐 알카노에이트 단량체의 예로는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 및 비닐 라우레이트 및 다른 모노카르복실산의 비닐 에스테르를 포함한다. 예를 들면, 비닐 알카노에이트 유래의 공중합체는 에틸렌과 비닐 아세테이트의 공중합체(즉, 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트), EVA)일 수 있다. 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 단량체 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체의 예로는 비제한적으로 메탄올, 에탄올, 프로판

을, 부탄을 또는 다른 알코올과의 아크릴산 유래의 에스테르, 또는 메탄올, 에탄올, 부탄을 또는 다른 알코올과의 메타크릴산 유래의 에스테르를 포함한다. 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 유래의 단량체의 예로는 비제한적으로 n-부틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트를 포함한다. 랜덤 공중합체 및 블록 공중합체, 뿐만 아니라 이의 블렌드는 본 발명의 실시에 사용될 수 있다. 에틸렌-아크릴계 에스테르-말레산 무수물 유래의 삼원중합체 또는 에틸렌-비닐 아세테이트-말레산 무수물 유래의 삼원중합체 또는 에틸렌 아크릴계 에스테르 삼원중합체 기반 또는 아크릴계 에스테르, 에틸렌 및 글리시딜 메타크릴레이트는 본 발명의 실시에 사용될 수 있다. 비교적 저분자량의 에틸렌 공중합체, 예컨대 MI 값이 400g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 750 g/10min 이상, 또는 MI 값이 900g/10min 이상인 공중합체의 혼합물을 포함하는 핫멜트 접착제는 예상외의 인성을 가진 양호한 결합 강도, 양호한 내열성 및 허용되는 적용 점도를 가진 약 100°C 내지 약 150°C의 온도에서 적용될 수 있는 핫멜트 접착제로서 유용성이 확인되었다. 저분자량의 에틸렌 중합체, 예컨대 750g/10min 이상의 높은 용융 지수 값을 가진 중합체의 예로는 EnBA 및 EVA 공중합체 및 이의 블렌드를 포함한다. MI 값은 일반적으로 ASTM D 1238에 따라 특정 직경과 길이의 모세관을 통해 적용된 압력, 2.16kg 중량에 의해 190°C에서 10분 후 흐르는 용융된 중합체의 압출 속도(g)를 측정하여 결정한다.

[0015]

한 양태에 따르면, 본 발명의 조성물은 낮은 하이드록실가(hydroxyl number)(예컨대, 하이드록실가 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 또는 그 미만), 낮은 산가(예컨대, 산가 12, 11, 10, 5 또는 그 미만), PAN가(PAN number) 25 또는 그 미만(예컨대, PAN가 22, 20, 18, 15 또는 그 미만), 또는 이의 조합을 가진 로진 에스테르를 포함한다. 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 수평균 몰질량(M_n)(때로, 수평균분자량으로도 지칭됨)이 1,100 내지 2,000g/mol(Dalton) 사이이다. 또 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 질량평균몰질량(M_w)(때로, 중량평균분자량이라 지칭됨)이 1,700 내지 4,000 돌턴 사이이다. 특히 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 제3 모멘트(moment) 또는 제3 파워(power) 평균 몰질량(M_z)이 2,500 내지 12,000 돌턴 사이이다. 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 가드너(Gardner) 10(neat) 미만의 색을 갖는다. 또 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 높은 연화점을 갖는다(예컨대, 연화점 100°C 초과, 또는 연화점 105.3°C 초과, 또는 연화점 110°C 초과, 또는 연화점 115°C 초과, 또는 연화점 120°C 초과). 또 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 높은 유리전이온도(T_g)를 갖는다(예컨대, T_g 50°C 초과, T_g 55°C 초과, T_g 60°C 초과, T_g 65°C 초과, T_g 70°C 초과, T_g 75°C 초과, 또는 T_g 80°C 초과). 특히 다른 양태에 따르면, 약 100°C 내지 약 150°C의 온도에서 적용될 수 있는 로진 에스테르를 포함하는 핫멜트 접착제는 높은 열 스트레스 내성 통과 온도, 예컨대 아리조나 케미컬 컴파니, 엘엘씨.에서 입수할 수 있는 SYLVALITE™ RE 118, 또는 SYLVALITE™ RE 110L, 또는 SYLVALITE™ RE 105L과 같은 로진 에스테르의 열 스트레스 내성 통과 온도에 비해 거의 동일하거나 또는 더 높은 값의 열 스트레스 내성 통과 온도를 갖는다. 특히 다른 양태에 따르면, 약 100°C 내지 약 150°C의 온도에서 적용될 수 있는 열 에이징된 로진 에스테르 포함 핫멜트 접착제는 특정 온도, 예컨대 130°C 이상의 온도, 또는 100°C 이상, 또는 80°C 이상에서 용융된 핫멜트 접착제 샘플을 통한 광투과도에 의거한, 양호한 응화성인 것이다. 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 화학 반응 절차, 주로 에스테르화를 기반으로 하는 절차의 결과이고, 이때 로진과 딜스-알더 반응 단계 또는 엔 반응 단계는 적용되지 않는다. 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 불균등화 촉매가 사용되지 않는 화학 반응 절차의 결과이다. 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 전체 반응물의 중량을 기준으로 비교적 소량의 불균등화 촉매가 사용되는, 예컨대 0.2% 미만, 또는 0.15% 미만, 또는 0.10% 미만, 또는 0.05% 미만, 또는 0.02% 미만, 또는 0.01% 미만이 사용되는 화학 반응 절차의 결과이다. 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 전체 반응물의 중량을 기준으로, 비교적 소량의 함량 불균등화 촉매가 사용되는, 예컨대 0.2% 미만, 또는 0.15% 미만, 또는 0.10% 미만, 또는 0.05% 미만, 또는 0.02% 미만, 또는 0.01% 미만이 사용되는 화학 반응 절차의 결과이다. 다른 양태에 따르면, 에스테르화 반응 후, 임의의 함량 산화방지제 또는 함량 첨가제를 첨가하기 전에, 분리된 로진 에스테르는 제1 황 함량 값(ppm)을 갖고, 적용된 로진 반응물은 제2 황 함량 값(ppm)을 가지며, 제1 황 함량 값(ppm) - 제2 황 함량 값(ppm)은 예컨대 200 미만, 또는 100 미만이거나, 또는 제1 황 함량 값(ppm)은 제2 황 함량 값(ppm)과 같거나, 또는 제1 황 함량 값(ppm)이 제2 황 함량 값(ppm)보다 적거나, 또는 제1 황 함량 값(ppm)/제2 황 함량 값(ppm)이 0.92 이하이거나, 또는 제1 황 함량 값(ppm)/제2 황 함량 값(ppm)이 0.82 미만이거나, 또는 제1 황 함량 값(ppm)/제2 황 함량 값(ppm)이 0.77 이하이거나, 또는 제1 황 함량 값(ppm)/제2 황 함량 값(ppm)이 0.75 이하이거나, 또는 제1 황 함량 값(ppm)/제2 황 함량 값(ppm)이 0.73 이하이거나, 또는 제1 황 함량 값(ppm)/제2 황 함량 값(ppm)이 0.70 이하이거나, 또는 제1 황 함량 값(ppm)/제2 황 함량 값(ppm)이 0.65 이하이다. 특히, 로진 에스테르에 함량 산화방지제의 첨가는 최종 로진 에스테르/산화방지제 혼합물의 황 함량을 증가시킨다는 것을 유의해야 한다. 일반적인 함량 산화방지제의 한 예는 Irganox® 565이다. Irganox® 565는

분자식이 $C_{33}H_{56}N_4OS_2$ 이고, 결과적으로 황 함량이 약 10.9%(w/w)이다. 이것은 로진 에스테르 배취에 Irganox®565와 같은 산화방지제 및 함황 첨가제를 첨가함으로써 수득되는 황 함량의 증가를 계산할 수 있게 한다. 산화방지제는 종종 로진 에스테르에 첨가되어 로진 에스테르의 산화 안정성, 색 안정성을 향상시키거나, 또는 산물의 저장수명을 증가시킨다. 또한, 검(gum) 로진 및 수소화된 검 로진은 일반적으로 황 함량이 낮거나 무시할 정도(예컨대, 황 함량 10ppm 미만)인 반면, 틀유(tall oil) 로진은 일반적으로 높은 황 함량을 보유한다는 것을 유의해야 한다. 당업자에게 분명한 것처럼, 낮거나 무시할 정도의 로진 황 값(사용된 Antek 황 측정 방법의 검출 한계를 나타내는 <10ppm)부터 시작하면, 에스테르화 반응 후 수득되는 분리된 로진 에스테르 중의 황 함량 감소는 정량적 측면에서 소량이거나 무시할 정도여야 한다. 본 발명의 바람직한 조건 하에, 즉 비교적 소량의 함황 불균등화 촉매를 사용하거나, 또는 함황 불균등화 촉매의 사용없이, 상기 검 로진 또는 수소화된 검 로진인 경우, 로진 에스테르의 황 함량은 적용된 로진 반응물(들)의 황 함량 값과 유사하거나 동일한 극히 소량 또는 무시할 정도의 로진 에스테르 황 함량이 산출될 것이다. 당업자에게 명백한 것처럼, 에스테르화 반응 후 수득되는 분리된 로진 에스테르 중의 황 함량의 상당한 감소는 틀유 로진 또는 특정 중합된 로진(예, Dymerex™)과 같은 함황 로진 또는 로진 유도체가 사용되는 경우, 바람직하게는 함황 불균등화 촉매의 부재하에서만 예견될 수 있다.

[0016]

다른 양태에 따르면, 수득되는 로진 에스테르는 팔라듐, 니켈 및 백금 ppm 함량 값의 제1 합계를 갖고, 로진은 팔라듐, 니켈 및 백금 ppm 함량 값의 제2 합계를 가지며, 팔라듐, 니켈 및 백금 ppm 함량 값의 제1 합계는 팔라듐, 니켈 및 백금 ppm 함량 값의 제2 합계와 같거나 그 미만이다. 다른 양태에 따르면, 수득되는 로진 에스테르는 제1 요오드 ppm 함량 값을 갖고, 로진은 제2 요오드 ppm 함량 값을 가지며, 제1 요오드 ppm 함량 값은 제2 요오드 ppm 함량 값과 같거나, 또는 그 미만이다. 한 양태에 따르면, 로진 에스테르는 친엔체(enophile) 또는 친디엔체가 반응물의 하나로서 적용되지 않은 화학 반응 절차의 결과이다. 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 알파, 베타-불포화 카르복실산 또는 이로부터 유래된 에스테르가 반응물의 하나로서 적용되지 않은 화학 반응 절차의 결과이다. 또 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 푸마르산 또는 말레산 또는 말레산 무수물 또는 시트라콘산 또는 메사콘산 또는 이타콘산 또는 아크릴산이 에스테르화 전의 로진과의 반응물들 중 하나로서 적용되지 않은 화학 반응 절차의 결과이다. 특히 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 말레산 무수물 변형된 중국 검 로진에서 유래되는 것이 아니다. 친디엔체는 딜스-알더 반응에서 디엔과 반응하는 기질이다. 친엔체는 엔(Ene) 반응에서 알켄과 반응하는 기질이다. 말레산 무수물과 같은 반응성 친디엔체는 엔 반응에서 친엔체로서 반응할 수도 있다. 딜스-알더 반응, 엔 반응, 친엔체 및 친디엔체에 대한 더 포괄적인 정보는 문헌[M.B.Smith and J.March: Advanced organic chemistry, p. 1103-1105 및 p.1194-1215, 6th ed.,(2007) John Wiley & Sons, New Jersey, 본원에 전문이 참고 인용됨]에서 확인할 수 있다. 한 양태에 따르면, 로진 에스테르는 반응물의 하나로서 포름알데하이드가 적용되지 않은 화학 반응 절차의 결과이다. 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 반응물의 하나로서 페놀이 적용되지 않은 화학 반응 절차의 결과이다. 또 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 페놀-변형되지 않은 로진 에스테르이다. 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 방향족 디카르복실산, 예컨대 이소프탈산 또는 테레프탈산 또는 프탈산 또는 이로부터 유래된 에스테르 또는 프탈산 무수물이 반응물의 하나로서 적용되지 않은 화학 반응 절차의 결과이다.

[0017]

로진 에스테르는 틀유 로진, 검 로진, 우드 로진 또는 이의 조합에서 유래될 수 있다. 특정 양태에 따르면, 로진 에스테르는 가드너 색이 10 이하인 것이다. 하나보다 많은 로진 에스테르의 블렌드가 본 발명의 실시에 사용될 수 있다. 접착제 산업에서 접착제로서 공지된 하나 이상의 다른 수지와 하나 이상의 로진 에스테르의 블렌드는 본 발명의 실시에 사용될 수 있다. 이러한 접착제는 예컨대 US 6,117,945(Mehaffy et al.,) 및 US 8,921,464 B2(Liu)에 기술되어 있고, EP 1,522,566 A2(Haner et al.)에 기술되어 있다. 이러한 접착제는 비제한적으로 로진, 로진 유도체, 로진 에스테르, 지방족 탄화수소 수지, 방향족 탄화수소 수지, 테르펜 페놀계수지, 방향족 변형된 지방족 탄화수소 및 스티렌, 알파-메틸스티렌, 비닐톨루엔 및 이의 중합체, 공중합체 및 삼원중합체 유래의 수지를 포함한다. 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 로진 및 다른 선택적인 적어도 하나의 카르복실산 모이어티를 포함하는 반응물을 알코올과 예컨대 약 170°C, 또는 170°C 초과 온도에서 접촉시키고, 최대 온도 290 내지 300°C에서 에스테르화 촉매의 존재 또는 부재하에, 그리고 불균등화 촉매의 부재하에 또는 전체 반응물의 중량을 기준으로 최대 0.05 중량% 양의 불균등화 촉매의 존재하에 에스테르화하는 것을 포함하는 방법에 의해 합성되고, 이러한 로진 에스테르는 틀유 로진(예컨대, SYLVAROS® 85, SYLVAROS® 90, SYLVAROS® HYR 및 SYLVAROS® NCY를 포함하는 틀유 로진, 또는 부분 수소화된 틀유 로진 또는 고도로 수소화된 틀유 로진), 검 로진(예컨대, *Pinus* 종, 예컨대 *Pinus elliottii*, *Pinus merkusii*, *Pinus tropicana* 및 *Pinus massoniana* 포함, 또는 부분 수소화된 검 로진, 또는 고도로 수소화된 검 로진), 우드 로진 또는 부분 수소화된 우드 로진 또는 고도로 수소화된 우드 로진, 또는 이의 조합을 포함하며, 상기 방법은 예컨대 로진 에스테르 합성의 개시 전에 최종 반응 혼합물이 하이드록실 작용기의 총 화학량론적 양에 비해 화학량론적 과량의 카르복실

산 작용기를 포함하는 방법도 포함한다.

[0018]

특정 양태에 따르면, 조성물은 핫멜트 접착제, 예컨대 EVA계 핫멜트 접착제이다. 한 양태에 따르면, 핫멜트는 에틸렌과 중합하는 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체에서 유래하는 에틸렌 중합체(예컨대, 에틸렌과 비닐 아세테이트에서 유래되는 중합체, 또는 에틸렌과 n-부틸 아크릴레이트에서 유래되는 중합체)를 포함한다. 한 양태에 따르면, 에틸렌 중합체(들)는 핫멜트 접착제 조성물의 약 20중량% 내지 약 60중량%의 양(또는 핫멜트 접착제 조성물의 약 30중량% 또는 약 40중량%)의 양으로 존재할 수 있고, 로진 에스테르는 핫멜트 접착제 조성물의 약 10중량% 내지 약 60중량%(또는 핫멜트 접착제 조성물의 약 30중량% 내지 약 40중량%)의 양으로 존재할 수 있다. 핫멜트 접착제는 추가로 하나 이상의 추가 성분, 예컨대 추가 접착제, 왁스, 안정제(예, 산화방지제) 및 충전제를 포함할 수 있다. 몇몇 양태에 따르면, 핫멜트 접착제는 추가로 왁스 또는 1종 초과의 왁스를 포함한다. 왁스의 예는 Sasolwax® C80 및 Sasolwax® 6805이다. 특정 양태에 따르면, 조성물은 핫멜트 접착제이고, 비닐 알카노에이트에서 유래되는 MI 값이 750 g/10min 이상인 중합체는 EVA, 예컨대 약 10중량% 내지 약 40중량% 비닐 아세테이트 유래의 EVA(또는 EVA의 중량을 기준으로 약 17중량% 내지 약 34중량% 비닐 아세테이트 유래의 EVA)이다. 특정 양태에 따르면, 조성물은 핫멜트 접착제이고 비닐 알카노에이트 유래의 중합체는 EVA, 예컨대 EVA의 중량을 기준으로 약 10중량% 내지 약 40중량% 비닐 아세테이트 유래(또는 약 17중량% 내지 약 34중량% 비닐 아세테이트 유래)의 EVA이다. 특정 양태에 따르면, 조성물은 핫멜트 접착제이고, 에틸렌과 아크릴레이트 유래의 중합체는 EnBA이다. 특정 양태에 따르면, 조성물은 EVA와 EnBA의 중합체 블렌드를 포함하는 핫멜트 접착제이다. 특정 양태에 따르면, 상기 저온 적용 핫멜트 접착제에 적용된 중합체는 MI 값이 예컨대 750g/10min 이상인 EnBA 공중합체 또는 MI 값이 예컨대 750g/10min 이상인 EVA 공중합체, 또는 이의 블렌드이다. 이 조성물들은 승온, 예컨대 100°C 초과 온도(열 에이징), 예컨대 177°C의 온도에서 에이징(aging) 시에 향상된 점도 안정성을 나타낼 수 있다. 예컨대, 몇몇 양태에서, 조성물은 177°C에서 96시간 동안 항온처리 시에 20% 미만의 점도 변화(예컨대 15% 미만의 점도 변화, 또는 10% 미만의 점도 변화)를 나타낼 수 있다. 또한, 조성물은 열 에이징 시 향상된 색 안정성을 나타낼 수도 있으며, 이것은 시차주사열량측정법(DSC)으로 산화적 안정성을 측정하여 입증할 수 있다. 몇몇 양태에 따르면, 조성물은 177°C에서 96시간 동안 항온처리 후 가드너 색이 14 이하인 것이다(예컨대 12 이하, 10 이하, 8 이하, 또는 5 이하). 또한, 이 조성물은 8일 이상과 같은 더욱 장기적인 에이징 시간 동안 140°C, 120°C 또는 100°C와 같은 낮은 에이징 온도에서 항온처리 시에, 향상된 점도 안정성을 나타낼 수도 있다. 또한, 이 조성물은 177°C 보다 낮은 에이징 온도, 예컨대 110°C, 130°C 또는 150°C에서 4일 이상 동안 항온처리 시에 향상된 융화성을 나타낼 수도 있다. 또한, 이 조성물은 177°C에서 4일보다 단기간 동안, 예컨대 0 시간, 2시간, 5시간, 10시간, 16시간 또는 48시간 동안 항온처리 시에 향상된 융화성을 나타낼 수도 있다.

[0019]

또한, 핫멜트 접착제를 포함한 중합체 조성물을 제조하는 방법도 제공한다. 중합체 조성물을 제조하는 방법은 에틸렌과 중합하는 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체 유래의 에틸렌 중합체와 하이드록실가가 7개, 6개, 5개 이하인 1종 이상의 로진 에스테르를 혼합하는 것을 포함할 수 있다. 또한, 이 방법은 조성물에 하나 이상의 추가 성분, 예컨대 하나 이상의 추가 융화성 중합체, 공중합체 또는 삼원중합체, 접목된 중합체, 작용기화된 중합체, 접목된 공중합체, 접목된 삼원중합체, 작용기화된 공중합체, 또는 작용기화된 삼원중합체를 블렌딩하는 것을 포함할 수 있다. 접목된 중합체의 한 예는 말레산 무수물 접목된 중합체이다. 또한, 이 방법들은 하나 이상의 추가 성분들, 예컨대 하나 이상의 추가 접착제 또는 수지, 예컨대 로진 에스테르 또는 하나보다 많은 로진 에스테르, 하나 이상의 왁스, 안정제(예컨대, 하나 이상의 산화방지제), 하나 이상의 가소제, 하나 이상의 충전제, 하나 이상의 주형제(template agent), 안료 및 염료, 또는 이의 조합을 첨가하는 것을 포함할 수 있다. 또한, 이 방법은 로진을 에스테르화하여 하이드록실가가 7개, 6개, 5개 이하인 로진 에스테르를 수득하고, 그 다음 공중합체와 혼합하는 것을 포함할 수 있다.

[0020]

고온 및 저온 성능의 우수한 균형을 가진 핫멜트 접착제는 또한 에틸렌-2-에틸헥실 아크릴레이트(EEHA) 공중합체를 사용하여 수득할 수도 있다는 것이 보고되어 있다. EEHA는 EVA 및 EnBA보다 각각 더 낮은 유리전이온도($T_g < -50^\circ\text{C}$), 더 높은 융점 온도($T_m > 70^\circ\text{C}$) 및 더 낮은 극성을 갖고 있다(본원에 전문이 참고 인용된 US 7,208,541 B2, Gong et al. 참조). EEHA는 본 발명의 실시에 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021]

도 1은 본 발명에 따른 로진 에스테르 1로 제조한 핫멜트 접착제 1의 시간 대비 탁도를 도시한 그래프이다.

도 2는 로진 에스테르 2로 제조한 비교용 핫멜트 접착제 2의 시간 대비 탁도를 도시한 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 로진 에스테르 3으로 제조한 핫멜트 접착제 5의 시간 대비 탁도를 도시한 그래프이다.

도 4는 로진 에스테르 4로 제조한 비교용 핫멜트 접착제 6의 시간 대비 탁도를 도시한 그래프이다.

도 5은 본 발명에 따른 로진 에스테르 6으로 제조한 핫멜트 접착제 7의 시간 대비 탁도를 도시한 그래프이다.

도 6은 로진 에스테르 7로 제조한 비교용 핫멜트 접착제 8의 시간 대비 탁도를 도시한 그래프이다.

도 7은 비교로진 에스테르 21(SYLVALITE™ RE118)로 제조한 비교 핫멜트 접착제 9의 시간 대비 탁도를 도시한 그래프이다.

도 8은 열 스트레스 내성 시험에 사용된 판지 치수를 나타낸다.

도 9는 열 스트레스 내성 시험에서 점착된 판지 조각을 도시한 것이다. 더 큰 판지 조각이 부분적으로 더 작은 판지 조각을 덮고 있다.

도 10은 열 스트레스 내성 시험 동안 결합제 기후조정실에 있는 아교접착된 보드지 조각 및 100g 중량의 측면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022]

에틸렌과 중합하는 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체 유래의 에틸렌 중합체 또는 이러한 중합체의 2종 이상의 블렌드, 및 로진 에스테르를 포함하는 조성물이 제공된다. 또한, 에틸렌과 중합하는 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체에서 유래하고, MI 값이 바람직하게는 400g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상, 또는 MI 값이 900g/10min 이상인 에틸렌 중합체, 및 로진 에스테르를 포함하는 조성물도 제공된다.

[0023]

본 발명의 극성 단량체들에서 에스테르 기는 비닐 아세테이트로 예시되는 비닐 알카노에이트의 경우에서와 같이 단량체의 비닐 부에 알콕시 모이어티가 공유 결합하거나, 또는 n-부틸 아크릴레이트로 예시되는 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크레이트 에스테르의 경우에서와 같이 단량체의 비닐 부에 아실 탄소 원자가 결합할 수 있다.

[0024]

에틸렌과 중합하는 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체에서 유래하는 에틸렌 중합체에 특정 성질(예컨대, 낮은 하이드록실가, 낮은 산가, 비교적 낮은 PAN가, 또는 이의 조합)을 가진 로진 에스테르를 혼입시킴으로써, 수득되는 조성물은 승온에서 에이징 시(열 에이징) 향상된 점도 안정성을 나타낼 수 있다. 에틸렌과 중합하는 하나 이상의 에스테르 기를 가진 적어도 하나의 극성 단량체에서 유래하는, MI 값이 400g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상, 또는 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상인 에틸렌 중합체에 특정 성질(예컨대, 낮은 하이드록실가, 낮은 산가, 비교적 낮은 PAN가, 로진 반응물에 비해 비교적 낮은 황 함량, 비교적 낮은 방향족 함량 또는 이의 조합)을 가진 로진 에스테르를 혼입시킴으로써, 수득되는 조성물은 고온, 예컨대 100°C 초과 온도에서 더 높은 수준의 융화성을 나타낼 수 있고, 수득되는 조성물은 100°C 초과 온도와 같은 승온에서 에이징 시(열 에이징), 더 높은 융화성 수준을 나타낼 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 1종보다 많은 로진 에스테르를 포함한다. 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 접착제 산업에서 점착제로 알려진 다른 수지와 블렌딩될 수 있다.

[0025]

에틸렌과 비닐 알카노에이트로부터 유래되는 저분자량 공중합체, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상인 공중합체는 에틸렌과 하나 이상의 비닐 알카노에이트 단량체의 중합으로부터 유래되는 중합체를 포함한다. 예를 들어, 하나 이상의 비닐 알카노에이트 단량체를 포함하는 단량체 혼합물과 에틸렌의 라디칼 중합에 의하면, 에틸렌과 비닐 알카노에이트에서 유래되는, MI 값이 750g/10min 이상, 또는 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상인 공중합체가 수득될 수 있다. 환언하면, 에틸렌과 비닐 알카노에이트로부터 유래되는 MI 값이 예컨대 750g/10min 이상인 공중합체는 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트) EVA의 경우와 같이 에틸렌과 하나 이상의 비닐 알카노에이트 단량체의 공중합(예컨대, 라디칼 중합)에 의해 수득되는 단량체 단위(예, 비닐 알카노에이트 단량체 단위)를 포함한다고 말할 수 있다. 이러한 양태들에서, 에틸렌과 하나 이상의 비닐 알카노에이트에서 유래되는, MI 값이 400g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상, 또는 MI 값이 900g/10min 이상인 공중합체는 특정 용도에 적합한 화학적 및 물리적 성질을 가진 공중합체를 제공하기 위해, 다양한 양의 비닐 알카노에이트와 에틸렌을 포함하는 단량체 혼합물로부터 유래될 수 있다.

[0026]

비닐 알카노에이트 단량체는 알킬카르보닐옥시 기 또는 포르밀옥시 기의 산소 원자와 단일 결합으로 공유 결합하는 비닐 모이어티로 구성되어 있다. 알킬카르보닐옥시 기는 일반적으로 알카노일옥시 기라고도 지칭된다. 본

원에 사용된 이러한 알킬카르보닐옥시 기의 알킬 모이어티는 포화 또는 불포화 지방족 기의 라디칼, 예컨대 직쇄 알킬, 알케닐, 알키닐 기, 분지형 알킬, 알케닐 또는 알키닐 기, 사이클로알킬 또는 사이클로알케닐(지환족) 기, 알킬-치환된 사이클로알킬 또는 사이클로알케닐 기, 사이클로알킬-치환된 알킬 또는 알케닐 기, 아릴알킬 기, 또는 신나밀 기를 의미한다. 몇몇 양태들에서, 알킬 기는 자신의 주쇄에 30개 이하의 탄소 원자(예컨대, 직쇄의 경우 C1-C30 또는 분지쇄의 경우 C3-C30)를 포함한다. 예를 들어, 알킬 기는 20개 이하의 탄소 원자, 12개 이하의 탄소 원자, 8개 이하의 탄소 원자, 또는 6개 이하의 탄소 원자를 주쇄 중에 포함할 수 있다. 알킬 기의 대표예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에틸헥실, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실 등이다. 알킬이란 용어는 비치환된 알킬 및 치환된 알킬을 모두 포함하고, 여기서 치환된 알킬은 탄화수소 주쇄의 하나 이상의 탄소에 있는 수소 대신에 하나 이상의 치환체, 예컨대 할로겐(F 또는 Cl), 할로알킬(예, -CF₃ 또는 CCl₃)을 보유하는 알킬 기를 의미한다. 또한, 알킬 기는 알킬 기의 탄소 주쇄 내에 1개 또는 2개의 산소 원자를 포함할 수 있고, 예컨대 에테르 모이어티이다. 본원에 사용된 아릴알킬은 아릴 기에 의해 치환된 알킬 기(예컨대, 페닐 기 또는 벤질 기와 같은 방향족 탄화수소에서 유래된 것)를 의미한다. 본원에 사용된 신나밀 기는 3번 위치에 부착된 페닐 치환체를 가진 알릴 기를 의미한다. 적당한 비닐 알카노에이트 단량체로는 비닐 포르메이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 발러레이트, 비닐 이소발러레이트, 비닐 카프로에이트, 비닐 이소카프로에이트, 비닐 2-에틸 헥사노에이트, 비닐 이소옥타노에이트, 비닐 노나노에이트, 비닐 테카노에이트, 비닐 라우레이트, 비닐 피발레이트, 비닐 팔미테이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 신나메이트 및 비닐 베사테이트를 포함한다. 몇몇 양태들에 따르면, 비닐 알카노에이트 단량체는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 라우레이트 및 이의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 단량체를 포함한다. 특정 양태들에 따르면, 비닐 알카노에이트 단량체는 비닐 아세테이트를 포함한다.

[0027]

몇몇 양태들에 따르면, 저분자량 공중합체, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상, 또는 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상이고, 에틸렌과 비닐 알카노에이트(예컨대, 비닐 아세테이트)로부터 유래되는 저분자량의 공중합체는 중합체를 형성하기 위해 중합되는 모든 단량체들의 총 중량을 기준으로 적어도 약 5중량%의 비닐 알카노에이트 단량체(예, 비닐 아세테이트)로부터 유래된다(예컨대, 적어도 7.5중량%, 적어도 9중량%, 적어도 10중량%, 적어도 11중량%, 적어도 12중량%, 적어도 13중량%, 적어도 14중량%, 적어도 15중량%, 적어도 16중량%, 적어도 17중량%, 적어도 18중량%, 적어도 19중량%, 적어도 20중량%, 적어도 21중량%, 적어도 22중량%, 적어도 23중량%, 적어도 24중량%, 적어도 25중량%, 적어도 26중량%, 적어도 27중량%, 적어도 28중량%, 적어도 29중량%, 적어도 30중량%, 적어도 31중량%, 적어도 32중량%, 적어도 33중량%, 적어도 34중량%, 적어도 35중량%, 적어도 37.5중량%, 적어도 40중량%, 적어도 45중량%, 적어도 50중량%, 적어도 55중량%, 적어도 60중량%, 적어도 65중량%, 적어도 70중량%, 적어도 75중량%, 적어도 80중량%, 적어도 85중량%, 또는 적어도 90중량%, 최대 95중량%). 몇몇 양태들에 따르면, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상이고 에틸렌과 비닐 알카노에이트로부터 유래되는 저분자량 중합체는 중합체를 형성하기 위해 중합되는 모든 단량체들의 총 중량을 기준으로 약 95중량% 이하의 비닐 알카노에이트 단량체(예, 비닐 아세테이트)로부터 유래된다(예컨대, 90중량% 이하, 85중량% 이하, 80 중량% 이하, 75 중량% 이하, 70 중량% 이하, 65 중량% 이하, 60 중량% 이하, 55 중량% 이하, 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 37.5 중량% 이하, 35 중량% 이하, 34 중량% 이하, 33 중량% 이하, 32 중량% 이하, 31 중량% 이하, 30 중량% 이하, 29 중량% 이하, 28 중량% 이하, 27 중량% 이하, 26 중량% 이하, 25 중량% 이하, 24 중량% 이하, 23 중량% 이하, 22 중량% 이하, 21 중량% 이하, 20 중량% 이하, 19 중량% 이하, 18 중량% 이하, 17 중량% 이하, 16 중량% 이하, 15 중량% 이하, 14 중량% 이하, 13 중량% 이하, 12 중량% 이하, 11 중량% 이하, 10 중량% 이하, 9 중량% 이하, 또는 7.5 중량% 이하, 최소 5 중량%).

[0028]

저분자량 공중합체, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상이고 에틸렌과 비닐 알카노에이트(예컨대, 비닐 아세테이트)로부터 유래되는 공중합체는 상기 임의의 최솟값과 상기 임의의 최댓값 사이의 비닐 알카노에이트(예, 비닐 아세테이트) 양으로부터 유래되는 공중합체일 수 있다. 예를 들어, MI 값이 750g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상이고 에틸렌과 비닐 알카노에이트(예, 비닐 아세테이트)로부터 유래되는 중합체는 중합체를 형성하기 위해 중합되는 모든 단량체들의 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 95중량% 미만의 비닐 알카노에이트 단량체(예, 비닐 아세테이트)로부터 유래되는 공중합체일 수 있다(예컨대, 5중량% 내지 75 중량%의 비닐 알카노에이트 단량체, 예컨대 비닐 아세테이트, 10 중량% 내지 40 중량%의 비닐 알카노에이트 단량체, 예컨대 비닐 아세테이트, 또는 17 중량% 내지 34 중량%의 비닐 알카노에이트 단량체, 예컨대 비닐 아세테이트).

[0029] 에틸렌과 비닐 알카노에이트 단량체(예, 비닐 아세테이트) 및 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래되고, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상인 저분자량 삼원중합체인 경우에, 임의의 적당한 에틸렌계 불포화 단량체가 삼원중합체에 혼입되어 저온 핫멜트 접착제 용도에 바람직한 화학적 및 물리적 성질을 가진 삼원중합체를 제공할 수 있다. 일 예로서, 삼원중합체에 혼입될 수 있는 적당한 저분자량 에틸렌계 불포화 단량체, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상인 단량체는 (메트)아크릴레이트 단량체, 비닐 방향족 단량체(예, 스티렌), 카르복실산의 비닐 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, 비닐 할라이드, 비닐 에테르, (메트)아크릴아미드 및 (메트)아크릴아미드 유도체, 에틸렌계 불포화 지방족 단량체(예, 에틸렌, 부틸렌, 부타디엔), 및 이의 조합을 포함한다. 본원에 사용된, "(메트)아크릴레이트 단량체"란 용어는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트 단량체를 포함한다. 이와 마찬가지로, 용어 "(메트)아크릴로니트릴"은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 포함하고, 용어 "(메트)아크릴아미드"는 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등을 포함한다.

[0030] 적당한 (메트)아크릴레이트 단량체는 탄소 원자가 3 내지 6개인 α, β -모노에틸렌계 불포화 모노카르복실산 및 디카르복실산과 탄소 원자가 1 내지 20개인 알칸올과의 에스테르(예, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 또는 이타콘산과 C_1-C_{20} , C_1-C_{12} , C_1-C_8 , 또는 C_1-C_4 알칸올과의 에스테르)를 포함한다. (메트)아크릴레이트 단량체의 예로는 비제한적으로 메틸 아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트, n-헵틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메틸헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, n-노닐 (메트)아크릴레이트, 이소노닐 (메트)아크릴레이트, n-데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 알킬 크로토네이트, 비닐 아세테이트, 디-n-부틸 말리에이트, 디-옥틸말리에이트, 아세토아세톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시프로필 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시 (메트)아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헵틸 (메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 2,3-디(아세토아세톡시)프로필 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 메틸폴리글리콜 (메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 (메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트 및 이의 조합을 포함한다.

[0031] 적당한 비닐 방향족 화합물로는 스티렌, α - 및 p -메틸스티렌, α -부틸스티렌, 4-n-부틸스티렌, 4-n-데실스티렌, 비닐톨루엔, 및 이의 조합을 포함한다. 적당한 카르복실산의 비닐 에스테르로는 20개 이하의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산의 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 라우레이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 프로피오네이트, 베사트산 비닐 에스테르 및 이의 조합을 포함한다. 적당한 비닐 할라이드는 염소, 불소 또는 브롬에 의해 치환된 에틸렌계 불포화 화합물, 예컨대 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드를 포함할 수 있다. 적당한 비닐 에테르로는 예컨대 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 알코올의 비닐 에테르, 예컨대 비닐 메틸 에테르 또는 비닐 이소부틸 에테르를 포함할 수 있다. 탄소 원자가 2 내지 8개이고 1개 또는 2개의 이중 결합을 가진 지방족 탄화수소는 예컨대 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 1개의 올레핀계 이중 결합을 가진 탄화수소, 예컨대 에틸렌, 뿐만 아니라 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 2개의 올레핀계 이중 결합을 가진 탄화수소, 예컨대 부타디엔, 이소프렌 및 클로로프렌을 포함할 수 있다.

[0032] 몇몇 양태들에 따르면, 저분자량 공중합체, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상이고, 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상이며, 에틸렌과 비닐 알카노에이트로부터 유래되는 공중합체는 비닐 아세테이트로부터 유래되는 공중합체일 수 있다. 특정 양태들에 따르면, 에틸렌과 비닐 아세테이트로부터 유래되는 공중합체는 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트)(EVA)이다. EVA는 에틸렌과 비닐 아세테이트로부터 유래되는 공중합체이다. EVA는 다양한 용도에 널리 사용되며, 그 예로는 핫멜트 접착제 중의 공중합체, 도로 표석 및 포장도로 표석 용도, 생물의학적 용도(예, 조절 약물 전달용 바탕질로서), 플라스틱 필름의 첨가제로서, 다양한 소비재의 폼(foam)으로서의 용도를 포함한다.

[0033] 경우에 따라, MI 값이 바람직하게는 750g/10min 이상인 저분자량 EVA 공중합체는 적당한 올레핀계 단량체, 예컨대 부타디엔에 의해 접목되어, 특정 용도에 필요한 특정한 화학적 및 물리적 성질을 가진 공중합체를 수득할 수

있다. 예컨대 본원에 전문이 참고 인용된 US 특허 3,959,401(DiRossi) 및 5,036,129(Atwell, et al.)을 참조한다.

특정 양태에 따르면, 저분자량 중합체, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상이고 비닐 아세테이트로부터 유래되는 중합체는 이 중합체를 형성하기 위해 중합되는 모든 단량체들의 총 중량을 기준으로 9 중량% 내지 45 중량% 미만의 비닐 아세테이트 유래의 EVA(예컨대, 17 중량% 내지 40 중량% 비닐 아세테이트, 17 중량% 내지 34 중량% 비닐 아세테이트, 또는 25 중량% 내지 30 중량% 비닐 아세테이트)이다. 한 양태에 따르면, 저분자량 중합체, 예컨대 MI 값이 750 g/min 이상이고 비닐 아세테이트로부터 유래되는 저분자량 중합체는 이 중합체를 형성하기 위해 중합되는 모든 단량체들의 총 중량을 기준으로 약 28 중량% 비닐 아세테이트로부터 유래되는 EVA이다. 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체는 듀퐁 케미컬 컴팩니(DE, Wilmington)에서 상표명 Elvax™(예, 용융지수가 800이고 비닐 아세테이트 함량이 공중합체의 약 28 중량%인 ELVAX™ 205W)으로 입수할 수 있다. 여타 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체는 엑손 케미컬 컴팩니에서 상표명 ESCORENE™(예, UL7505)으로 입수할 수 있거나 또는 아케마(Arkema)에서 상표명 EVATANE™으로 입수할 수 있거나, 또는 리온델바젤 사로부터 상표명 ULTRATHENE™으로 입수할 수 있는 것이다. EVATANE™ 28-800은 약 30 내지 32중량% 비닐 아세테이트 함량을 가진 대표예이고, MI 값은 약 700 내지 900g/10min이다.

몇몇 양태들에서, 저분자량 공중합체, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상이고 에틸렌과 비닐 알카노에이트(예, 비닐 아세테이트)로부터 유래되는 저분자량 공중합체는 융점이 ISO 11357-3:2011에 기술된 표준 방법에 따라 시차주사열량측정법(DSC)으로 측정했을 때 25°C 초과(예컨대, 30°C 초과, 35°C 초과 40°C 초과, 45°C 초과, 50°C 초과, 55°C 초과, 60°C 초과, 65°C 초과, 70°C 초과, 75°C 초과, 80°C 초과, 85°C 초과, 90°C 초과 또는 95°C 초과)이다. MI 값이 750g/10min 이상이고 에틸렌과 비닐 알카노에이트(예, 비닐 아세테이트)로부터 유래되는 공중합체는 융점이 100°C 미만(예컨대, 95°C 미만, 90°C 미만, 85°C 미만, 80°C 미만, 75°C 미만, 70°C 미만, 65°C 미만, 60°C 미만, 55°C 미만, 50°C 미만, 45°C 미만, 40°C 미만, 35°C 미만 또는 30°C 미만)이다.

MI 값이 750g/10min 이상이고 에틸렌과 비닐 알카노에이트(예, 비닐 아세테이트)로부터 유래되는 저분자량 공중합체는 융점이 상기 임의의 최솟값과 상기 임의의 최댓값 사이인 것일 수 있다. 예를 들어, 비닐 알카노에이트(예, 비닐 아세테이트) 유래의 중합체는 융점이 ISO 11357-3:2011에 기술된 표준 방법을 사용하여 시차 주사열량측정법(DSC)으로 측정했을 때 25°C 내지 100°C(예, 25°C 내지 90°C, 35°C 내지 85°C 또는 50°C 내지 80°C)일 수 있다.

저분자량 중합체, 예컨대 MI 값이 400g/10min 이상, 예컨대 750g/10min 이상, 또는 MI 값이 900g/10min 이상이고 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르로부터 유래되는 저분자량 중합체는 에틸렌과 하나 이상의 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체의 중합에서 수득되는 것을 포함한다. 예를 들어, MI 값이 750g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상이고 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르로부터 유래되는 공중합체는 예컨대 하나 이상의 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체를 포함하는 단량체 혼합물과 에틸렌의 라디칼 중합에 의해 수득될 수 있다. 환언하면, MI 값이 750g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상이고 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르로부터 유래되는 공중합체는 에틸렌-n-부틸 아크릴레이트 공중합체 EnBA의 경우와 같이, 하나 이상의 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체(예, n-부틸 아크릴레이트 단량체 단위)와 에틸렌의 공중합(예컨대, 라디칼 중합)에 의해 수득되는 단량체 단위를 포함한다고 말할 수 있다.

예시적인 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체로는 비제한적으로 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 또는 다른 알코올과의 아크릴레이트 에스테르, 또는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 또는 다른 알코올과의 메타크릴레이트 에스테르를 포함한다. 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 유래의 단량체의 예로는 비제한적으로 n-부틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 및 에틸메타크릴레이트를 포함한다. 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 삼원중합체 및 접목 중합체뿐만 아니라 이의 블렌드도 본 발명의 실시에 사용될 수 있다. 본 발명의 공중합체 또는 삼원중합체와 단독중합체의 용화성 블렌드는 본 발명의 실시에 사용될 수 있다.

몇몇 양태들에서, MI 값이 750g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상이고 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르(예, n-부틸 아크릴레이트)에서 유래되는 저분자량 공중합체는 중합체를 형성하기 위해 중합되는 모든 단량체들의 총 중량을 기준으로 적어도 5중량%의 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체(예, n-부틸 아크릴레이트)로부터 유래된다(예컨대, 적어도 7.5중량%, 적어도 9중량%, 적어도 10중량%, 적어도 11중량%, 적어도 12중량%, 적어도 13중량%, 적어도 14중량%, 적어도 15중량%, 적어도

도 16중량%, 적어도 17중량%, 적어도 18중량%, 적어도 19중량%, 적어도 20중량%, 적어도 21중량%, 적어도 22중량%, 적어도 23중량%, 적어도 24중량%, 적어도 25중량%, 적어도 26중량%, 적어도 27중량%, 적어도 28중량%, 적어도 29중량%, 적어도 30중량%, 적어도 31중량%, 적어도 32중량%, 적어도 33중량%, 적어도 34중량%, 적어도 35중량%, 적어도 37.5중량%, 적어도 40중량%, 적어도 45중량%, 적어도 50중량%, 적어도 55중량%, 적어도 60중량%, 적어도 65중량%, 적어도 70중량%, 적어도 75중량%, 적어도 80중량%, 적어도 85중량%, 또는 적어도 90중량%, 최대 95중량%). 몇몇 양태들에 따르면, 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체(예, n-부틸 아크릴레이트)로부터 유래되는 중합체는 중합체를 형성하기 위해 중합되는 모든 단량체의 총 중량을 기준으로 95 중량% 이하의 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체(예, n-부틸 아크릴레이트)로부터 유래된다(예컨대, 90중량% 이하, 85중량% 이하, 80 중량% 이하, 75 중량% 이하, 70 중량% 이하, 65 중량% 이하, 60 중량% 이하, 55 중량% 이하, 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 37.5 중량% 이하, 35 중량% 이하, 34 중량% 이하, 33 중량% 이하, 32 중량% 이하, 31 중량% 이하, 30 중량% 이하, 29 중량% 이하, 28 중량% 이하, 27 중량% 이하, 26 중량% 이하, 25 중량% 이하, 24 중량% 이하, 23 중량% 이하, 22 중량% 이하, 21 중량% 이하, 20 중량% 이하, 19 중량% 이하, 18 중량% 이하, 17 중량% 이하, 16 중량% 이하, 15 중량% 이하, 14 중량% 이하, 13 중량% 이하, 12 중량% 이하, 11 중량% 이하, 10 중량% 이하, 9 중량% 이하, 또는 7.5 중량% 이하, 최소 5 중량%).

[0040] 저분자량 공중합체, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상이고 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체(예, n-부틸 아크릴레이트)로부터 유래되는 공중합체는 상기 임의의 최솟값과 상기 임의의 최댓값 사이의 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체(예, n-부틸 아크릴레이트) 양으로부터 유래되는 공중합체일 수 있다. 예를 들어, MI 값이 750g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상이고 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체(예, n-부틸 아크릴레이트)로부터 유래되는 공중합체는 중합체를 형성하기 위해 중합되는 모든 단량체들의 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 95 중량% 미만의 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체(예, n-부틸 아크릴레이트)로부터 유래되는 공중합체일 수 있다(예컨대, 5 중량% 내지 75 중량%의 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체(예, n-부틸 아크릴레이트), 10 중량% 내지 50 중량%의 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체(예, n-부틸 아크릴레이트), 또는 30 중량% 내지 45 중량%의 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체(예, n-부틸 아크릴레이트)).

[0041] 몇몇 양태들에서, 저분자량 공중합체, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상이고, 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체로부터 유래되는 공중합체는 n-부틸 아크릴레이트에서 유래되는 공중합체일 수 있다. 특정 양태에 따르면, 저분자량 공중합체, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상이고 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체로부터 유래되는 공중합체는 에틸렌 n-부틸 아크릴레이트(EnBA)이다. EnBA는 에틸렌과 n-부틸 아크릴레이트로부터 유래되는 공중합체이다. EnBA 공중합체, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상인 공중합체는 다양한 용도, 예컨대 저온 적용 핫멜트 접착제 중의 공중합체로서, 다양한 소비재에 널리 사용된다. 경우에 따라, EnBA 공중합체는 특정 용도에 필요한 특정한 화학적 및 물리적 성질을 가진 삼원중합체를 수득하기 위해 적당한 올레핀 단량체와 접목될 수 있다.

[0042] 특정 양태들에서, 저분자량 공중합체, 예컨대 MI 값이 750g/10min 이상, 예컨대 MI 값이 900g/10min 이상이고 에틸렌과 n-부틸 아크릴레이트로부터 유래되는 공중합체는 중합체를 형성하기 위해 중합되는 모든 단량체들의 총 중량을 기준으로 5중량% 내지 75 중량% 미만의 n-부틸 아크릴레이트로부터 유래되는 EnBA이다(예컨대, 10 중량% 내지 50 중량% n-부틸 아크릴레이트, 30 중량% 내지 45 중량% 또는 33 중량% 내지 37 중량% n-부틸 아크릴레이트). 한 양태에 따르면, MI 값이 750g/10min 이상이고 비닐 아세테이트로부터 유래되는 중합체는 이 중합체를 형성하기 위해 중합되는 모든 중합체들의 총 중량을 기준으로 약 35중량% n-부틸 아크릴레이트로부터 유래되는 EnBA이다. 비교적 높은 MI 값을 가진 이러한 EnBA 공중합체는 엑손 케미컬에서 상표명 ENABLE®로 입수할 수 있는 것이다(예컨대, ENABLE® 33900은 약 35중량% n-부틸 아크릴레이트를 포함하고 MI는 약 900이다). 다른 에틸렌 n-부틸 아크릴레이트 공중합체는 상표명 LOTRYL® 및 ENATHENE®이다. EnBA 공중합체의 한 예는 LOTRYL® 35BA320(아르카마 인크.에서 구입할 수 있는 33 내지 37wt% n-부틸 아크릴레이트 함량을 가진 EnBA 공중합체)이다.

[0043] 에틸렌 메틸 아크릴레이트 공중합체는 낮은 적용 온도의 핫멜트 접착제에 적용될 수 있고, 예컨대 엑손 케미컬 컴퍼니에서 OPTEMA®로 구입할 수 있는 것이다.

[0044] 다른 양태들은 에틸렌 n-부틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 또는 이의 블렌드를 포

함할 것이다. 이러한 블렌드의 한 예는 LOTRYL® 35BA320 및 EVATANE® 28-800을 포함하는 블렌드이다.

[0045] 본원에 제공된 조성물은 또한 로진 에스테르를 포함한다. 로진 에스테르는 로진의 에스테르화에 의해 형성될 수 있다. 콜로포니 또는 그리스 퍼치(*Pix greca*)로도 불리는 로진은 식물, 일반적으로 소나무(예, *Pinus palustris* 및 *Pinus caribaea*)와 같은 침엽수의 고체 탄화수소 분비물이다. 로진은 로진 산의 혼합물을 포함할 수 있고, 로진의 정확한 조성은 부분적으로 식물 종에 따라 다르다. 로진 산은 수와 위치가 다양한 이중 결합을 포함하는 3개의 융합 6-탄소 고리의 핵을 가진 C₂₀ 융합-고리 모노카르복실산이다. 로진 산의 예로는 아비에트산(abietic acid), 네오아비에트산, 테하이드로(dehydro)아비에트산, 디하이드로(dihydro)아비에트산, 피마르산, 레보피마르산, 산다라코피마르산, 이소피마르산, 및 팔루스트르산을 포함한다. 천연 로진은 일반적으로 약 7개 또는 8개의 로진 산과 함께 소량의 다양한 기타 성분들의 혼합물로 이루어진다. 이러한 소량의 다양한 기타 성분들은 일반적으로 뉴트럴 또는 불비누화물(nonsaponifiable)이라 지칭된다.

[0046] 로진은 시중에서 구입할 수 있고, 소나무로부터 올리오수지의 종류에 의해(종류 잔류물인 겸 로진), 소나무 그루터기의 추출에 의해(우드 로진) 또는 틀유의 분별에 의해(틀유 로진) 수득할 수 있다. 틀유 로진은 일반적으로 다중컬럼 구성에서 미정제 틀유의 분별 종류 과정에 불완전 분별로부터 수득되는 소량(보통 약 1 내지 4중량 %)의 잔류 틀유 지방산을 포함한다. 틀유 로진에 존재하는 이러한 잔류 틀유 지방산, 뿐만 아니라 전술한 소량의 뉴트럴 및 불비누화물은 본 발명의 틀유 로진의 필수적인 부분으로서 생각된다. 일반적으로, 로진은 화학 성분이 복잡한 혼합물로서 전부 산업적으로 사용된다. 여러 로진 종류 및 근원의 화학적 조성, 예컨대 화학적 주성분 및 부성분에 대한 더 상세한 정보는 문헌[Naval Stores, Eds.: D.F.Zinkel, J.R.Russell, Production, Chemistry, Utilization, Pulp Chemicals Association, New York, 1989, 전문이 참고 인용됨]에서 찾아볼 수 있다.

[0047] 본원에 기술된 로진 에스테르는 임의의 로진 종류, 예컨대 틀유 로진, 겸 로진 및 우드 로진 및 이의 혼합물을 사용하여 제조할 수 있다. 특정 양태에 따르면, 로진 에스테르는 틀유 로진에서 유래된다. 시중에서 입수할 수 있는 로진의 예로는 틀유 로진, 예컨대 SYLVAROS® 85, SYLVAROS® 90, SYLVAROS® HYR 및 SYLVAROS® NCY(아리조나 케미컬 컴퍼니, 엘엘씨. 제품이거나 또는 구입할 수 있다)를 포함한다. 겸 로진은 다양한 소나무 종, 예컨대 *Pinus elliotti*, *Pinus merkusii*, *Pinus tropicana* 및 *Pinus massoniana*로부터 유래할 수 있다.

[0048] 로진은 상업적 급원 또는 천연 급원에서 수득되는 것으로서, 로진 에스테르의 형성을 위한 공급원료로 사용될 수 있다. 대안적으로, 로진은 로진 에스테르의 형성을 위한 공급원료로 사용되기 전에 하나 이상의 정제 단계(예, 김압 종류, 흡착제 처리, 추출 및/또는 결정화)로 처리될 수 있다. 바람직하다면, 하나 이상의 정제된 로진 산(예, 아비에트산, 네오아비에트산, 피마르산, 레보피마르산, 산다라코피마르산, 이소피마르산, 팔루스트르산, 테하이드로아비에트산, 디하이드로아비에트산 또는 이의 조합)은 로진 대신에 로진 에스테르의 형성을 위한 공급원료로서 사용될 수 있다.

[0049] 로진 에스테르는 당업계에 공지된 다양한 방법을 사용하여 로진과 적당한 알코올로부터 수득할 수 있다. 예컨대, 본원에 전문이 참고 인용된 미국 특허 5,504,152(Douglas et al.) 및 미국 특허 2,369,125(Anderson), 미국 특허 2,459,581(Oswald) 및 미국 2013/0197152 A1(Herve)을 참조한다. 로진 에스테르를 제조하기에 적당한 방법은 최종 로진 에스테르의 바람직한 화학적 성질 및 물성에 비추어 선택할 수 있다.

[0050] 몇몇 양태에 따르면, 로진은 알코올 및 전체 반응물의 0 초과 10 중량% 이하의 양의 카르복실산 작용기성 유기화합물과 반응하며, 이 유기화합물은 방향족 일작용기성(monofunctional) 카르복실산, 방향족 다작용기성(polyfunctional) 카르복실산, 지방족 일작용기성 카르복실산, 부분 불포화 선형 또는 분지형 비-공액 일작용기성 카르복실산, 포화 선형 또는 분지형 일작용기성 카르복실산, 지방족 이작용기성 카르복실산, 포화 선형 또는 분지형 이작용기성 카르복실산, 부분 불포화 선형 또는 분지형 비-공액 이작용기성 카르복실산, 지방족 다작용기성 카르복실산, 고리지방족 일작용기성 카르복실산, 고리지방족 이작용기성 카르복실산, 고리지방족 다작용기성 카르복실산, 포화 환형 일작용기성 카르복실산, 부분 불포화 환형 비-공액 일작용기성 카르복실산, 포화 환형 이작용기성 카르복실산, 부분 불포화 환형 비-공액 이작용기성 카르복실산, 포화 환형 다작용기성 카르복실산, 부분 불포화 비공액 환형 다작용기성 카르복실산, 천연 지방산, 합성 지방산, 지방산 유도체, 예컨대 지방산 이량체, 지방산 삼량체, 수소화된 지방산 이량체, 수소화된 지방산 삼량체 및 이소스테아르산 및 트리글리세라이드 식물성 오일 유래의 지방산, 및 이의 조합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된다. 예컨대, 미국 특허 2011/0034669(Dallavia, 본원에 전문이 참고 인용됨)을 참조한다. 카르복실산 반응물의 문자 구조는 하나 이상의 추가 기, 예컨대 하이드록실, 알킬, 벤질, 메톡시, 트리플루오로메틸 및 케토 기를 포함할 수 있고, 선형, 분지형 및 환형 지방족, 부분 불포화 또는 방향족 화학적 모이어티의 조합을 포함할 수 있다. 이러한 산의 한

예는 타르트론산이다. 카르복실산 분자 구조에는 하나 이상의 산소 또는 질소 원자가 혼입될 수 있고, 그 예로는 혼입된 원자가 산소인 경우에는 에테르 기이다. 방향족 일작용기성 또는 다작용기성 카르복실산 분자 구조는 하나 이상의 플루오로 또는 클로로 방향족 고리 치환체 또는 하나 이상의 메틸, 에틸, 메톡시 또는 트리플루오로메틸 기를 포함할 수 있다. 포화 지방족 일작용기성 카르복실산의 예는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 이소스테아르산, 아라키드산, 베헨산 및 세로트산이다. 몇몇 양태들에서, 본 발명의 지방족 일작용기성 카르복실산은 1 내지 11개의 탄소 원자를 포함한다. 포화 지방족 이작용기성 카르복실산의 예는 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멘산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸디산 및 도데칸디산이다. 고리지방족 이작용기성 카르복실산의 예는 파인산(pinic acid), 로진 이량체(일반적으로, 중합된 로진이라고도 명명됨, CAS 65997-05-9), 머쿠스(디하이드로아가트) 산 CAS No. 41787-69-3), 1,2-사이클로펜탄디카르복실산, 1,3-사이클로펜탄디카르복실산 1,2-사이클로헥산디카르복실산, 1,3-사이클로헥산디카르복실산 및 1,4-사이클로헥산디카르복실산이다. 환형 디카르복실산, 예컨대 1,2-사이클로헥산디카르복실산, 1,3-사이클로헥산디카르복실산 및 1,4-사이클로헥산디카르복실산은 여러 입체이성질체의 형태로 나타날 수 있다. 본 발명은 이러한 모든 입체이성질체 및 이의 혼합물, 예컨대 경우에 따라 활성 입체이성질체, 예컨대 거울상이성질체 및 부분입체이성질체를 포함한다. 이러한 입체이성질체의 예는 시스 이성질체 및 트란스 이성질체이다. 예컨대, 이스트만(Eastman)에서 판매하는 고순도급 1,4-사이클로헥산디카르복실산은 시스 이성질체와 트란스 이성질체의 혼합물이다. 방향족 일작용기성 카르복실산의 한 예는 벤조산이다. 포화 고리지방족 일작용기성 카르복실산의 예는 사이클로프로판카르복실산, 사이클로펜탄카르복실산 및 사이클로헥산카르복실산이다. 불포화 지방족 선형 또는 분지형 비-공액 일작용기성 카르복실산의 예는 리놀레산, 알파-리놀렌산, 엘라이드 산, 사피엔 산, 아라키돈산, 미리스트올레 산, 팔미트올레산 및 올레산이다. 트리글리세라이드 식물성 오일 유래의 지방산의 예는 예컨대 팜 오일, 아마인유, 평지씨유, 해바라기씨유, 올리브유, 동유, 땅콩유, 면실유, 야자핵 오일, 및 코코넛 오일이고, 특히 리놀레산, 알파-리놀렌산, 팔미트산, 스테아르산, 미리스트산 및 올레산이다. 천연 지방산의 예는 툴유 지방산이다. 본 발명에서 다작용기성 카르복실산이란 용어는 트리카르복실산 또는 테트라카르복실산을 의미한다. 지방족 화합물은 원자들이 함께 결합하여 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 형성하지 않는 유기 클래스에 속하는 임의의 화학적 화합물이다. 지방족 화합물은 알칸, 알켄 및 알킨, 및 이들로부터 유래되는 물질을 포함한다. 고리지방족 화합물은 원자들이 함께 결합하여 하나 이상의 고리 구조를 형성하는 지방족 화합물이고, 예컨대 사이클로알칸, 비사이클로알칸, 트리사이클로알칸 및 사이클로알켄, 비사이클로알켄 및 트리사이클로알켄을 포함한다.

[0051]

몇몇 양태들에 따르면, 로진은 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 0 중량% 초과 내지 10 중량% 이하의 양의 카르복실산 작용기성 유기 화합물과 반응하며, 상기 유기 화합물은 방향족 일작용기성 카르복실산, 방향족 다작용기성 카르복실산, 지방족 일작용기성 카르복실산, 불포화 선형 또는 분지형 일작용기성 비-알파-베타 불포화 카르복실산(즉, 친엔체 또는 친디엔체로서 반응할 수 있는 알파-베타 불포화 모노카르복실산은 제외한다), 지방족 이작용기성 카르복실산, 불포화 선형 또는 분지형 비-알파-베타 불포화 이작용기성 카르복실산(즉, 친엔체 또는 친디엔체로서 반응할 수 있는 알파-베타 불포화 이작용기성 카르복실산은 제외한다), 지방족 다작용기성 카르복실산, 고리지방족 일작용기성 카르복실산, 고리지방족 이작용기성 카르복실산, 고리지방족 다작용기성 카르복실산, 천연 지방산, 합성 지방산, 트리글리세라이드 식물성 오일 유래의 지방산 및 이의 조합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된다. 예를 들어, 로진은 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 2 중량% 초과, 10 중량% 이하의 양의 카르복실산 작용기성 유기 화합물, 예컨대 2.5 중량% 이상, 3.0 중량% 이상, 3.5 중량% 이상, 4.0 중량% 이상, 4.5 중량% 이상, 5.0 중량% 이상, 5.5 중량% 이상, 6.0 중량% 이상, 6.5 중량% 이상, 7.0 중량% 이상, 7.5 중량% 이상, 8.0 중량% 이상, 8.5 중량% 이상, 9.0 중량% 이상 또는 9.5 중량% 이상의 유기 화합물과 반응한다.

[0052]

몇몇 양태들에 따르면, 로진은 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 2 내지 25 중량% 사이의 양의 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물, 예컨대 2.5 중량% 이상, 4.0 중량% 이상, 6.0 중량% 이상, 8.0 중량% 이상, 10.0 중량% 이상, 12.0 중량% 이상, 14.0 중량% 이상, 16.0 중량% 이상, 18.0 중량% 이상, 20.0 중량% 이상, 22.0 중량% 이상, 24.0 중량% 이상의 유기 화합물과 반응한다. 예컨대, 로진은 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 2 중량% 초과 내지 10 중량% 이하의 양의 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물과 반응한다.

[0053]

알파-베타 불포화 일작용기성 카르복실산의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 3,3-디메틸아크릴산이다.

[0054]

친디엔체 또는 친엔체, 예컨대 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산 및 말레산 및 약 295°C 이하의 반응 온도, 예컨

대 약 200°C의 온도에서 친디엔체 또는 친엔체로 열적 이성체화될 수 있는 이타콘산과 같은 불포화 이작용기성 카르복실산은 본 발명의 일부가 아니다.

[0055] 임의의 특정 이론으로 국한하려는 것은 아니지만, 수지 화학적 구조에서 분자 강건성(rigidity)의 증가 또는 분자 유연성 정도의 감소는 유리전이온도(T_g) 및 연화점의 증가를 초래할 수 있고, 이에 따라 점도-온도 관계에 영향을 미칠 수 있고, 고온 용융 접착제 포뮬레이션에 적용되었을 때 열 스트레스 성능의 증가에 기여할 수 있다. 화학적 구조에서 하나 이상의 환형 모이어티의 혼입 및 분자 분지화의 증가는 일반적으로 분자 유연성을 감소시키고, 이는 T_g 및 연화점 값을 증가시킬 수 있다. 로진 에스테르 구조 내에 디카르복실산 모이어티 또는 폴리카르복실산 모이어티의 혼입이 모노카르복실산 모이어티의 혼입보다 최종 로진 에스테르 분자량에 더 큰 포지티브 영향을 미칠 것이라는 것은 예상할 수 있다.

[0056] 몇몇 양태들에 따르면, 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물은 친디엔체 또는 친엔체를 나타내지 않는다.

[0057] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 친디엔체 또는 친엔체 강화된 로진에서 유래되지 않는다.

[0058] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 친디엔체 또는 친엔체로 열적 이성체화될 수 있는 불포화 카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되는 강화된 로진에서 유래되지 않는다.

[0059] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 0 중량% 초과, 10 중량% 이하의 양의 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되며, 여기서 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물은 친디엔체, 친엔체, 열적으로 친디엔체 또는 친엔체로 이성체화할 수 있는 불포화 카르복실산 작용기성 유기 화합물을 포함하지 않는다.

[0060] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 0 중량% 초과, 10 중량% 이하의 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되며, 여기서, 적용된 카르복실산 일작용기성 유기 화합물의 합계는 전체 반응물의 중량을 기준으로 1 중량% 미만이다.

[0061] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 0 중량% 초과, 10 중량% 이하의 양인, 하나 이상의 디카르복실산 또는 폴리카르복실산을 나타내는 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래된다.

[0062] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 0 중량% 초과, 10 중량% 이하의 양인, 하나 이상의 디카르복실산을 나타내는 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래된다.

[0063] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 0 중량% 초과, 10 중량% 이하의 양인 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되고, 여기서 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물은 회전가능한 결합의 평균 수가 12 이하, 예컨대 1 내지 11 사이, 또는 1 내지 10 사이, 또는 1 내지 9 사이, 또는 1 내지 8 사이, 또는 1 내지 7 사이, 또는 1 내지 6 사이, 또는 1 내지 5 사이, 또는 1 내지 4 사이, 또는 1 내지 3 사이, 또는 2 내지 6 사이, 또는 2 내지 5 사이, 또는 2 내지 4 사이, 또는 2 내지 3 사이이다.

[0064] 예컨대, 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 0 중량% 초과, 10 중량% 이하의 양인 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되고, 여기서 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물은 회전가능한 결합의 평균 수가 6 또는 6 미만인 것이다.

[0065] 하나의 카르복실산 작용기성 유기 화합물인 경우, 회전가능한 결합의 평균 수는 작용기성 유기 화합물의 회전가능한 결합의 수와 같다. 1 초과의 카르복실산 작용기성 유기 화합물인 경우, 회전가능한 결합의 평균 수는 개별적인 카르복실산 작용기성 유기 화합물 회전가능한 결합 값, 및 이들의 개별적인 중량 분율 기여도로부터 계산될 수 있다.

[0066] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 0 중량% 초과, 10 중량% 이하의 양인 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되고, 여기서 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물은 1 내지 12개의 회전가능한 결합, 예컨대 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6 또는 7 또는 8 또는 9 또는 10 또는 11 또는 12개의 회전가능한 결합을 보유한다. 여기서, 회전가능한 결합의 수는 1 초과의 카르복실산 작용기성 유기 화합물이 적용되는 경우, 적용된 카르복실산 작용기성 유기 화합물마

다 다를 수 있다.

[0067] 예를 들어, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 0 중량% 초과, 10 중량% 이하의 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되고, 여기서 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물은 2 내지 12개의 회전가능한 결합, 예컨대 2, 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6 또는 7 또는 8 또는 9 또는 10 또는 11 또는 12개의 회전가능한 결합을 보유한다. 여기서, 회전가능한 결합의 수는 1 초과의 카르복실산 작용기성 유기 화합물이 적용되는 경우, 적용된 카르복실산 작용기성 유기 화합물마다 다를 수 있다.

[0068] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 0 중량% 초과, 10 중량% 이하의 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되고, 여기서 카르복실산 작용기성 유기 화합물은 디카르복실산 분자식에서 수소 원자의 수가 탄소 원자의 수보다 많거나, 또는 디카르복실산 중 하나가 옥살산을 나타내는 하나 이상의 디카르복실산을 나타낸다.

[0069] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 0 중량% 초과, 10 중량% 이하의 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되고, 여기서 카르복실산 작용기성 유기 화합물은 디카르복실산 분자식에서 수소 원자의 수가 탄소 원자의 수보다 많은 하나 이상의 디카르복실산을 나타낸다.

[0070] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 0 중량% 초과, 10 중량% 이하의 하나 이상의 카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되고, 여기서 카르복실산 작용기성 유기 화합물은 디카르복실산 분자식에서 탄소 원자의 수가 2 내지 22 사이이거나, 또는 디카르복실산 분자식에서 탄소 원자의 수가 40인 하나 이상의 디카르복실산을 나타낸다. 예를 들어, 디카르복실산 분자식에서, 탄소 원자의 수는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6, 또는 7, 또는 8, 또는 9, 또는 10, 또는 11, 또는 12, 또는 13, 또는 14, 또는 15, 또는 16, 또는 17, 또는 18, 또는 19, 또는 20, 또는 21, 또는 22, 또는 40이다.

[0071] 몇몇 양태들에서, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 2% 초과, 또는 2 내지 25 중량% 사이인 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되고, 여기서 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물은 회전가능한 결합의 평균 수가 12 또는 12 미만인 것이다.

[0072] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 2% 초과, 또는 2 내지 25 중량% 사이인 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되고, 여기서 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물은 회전가능한 결합의 평균수가 6 또는 6 미만인 것이다.

[0073] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 2% 초과, 또는 2 내지 25 중량% 사이인 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되고, 여기서 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물은 2 내지 12개의 회전가능한 결합을 보유한다.

[0074] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 2% 초과, 또는 2 내지 25 중량% 사이인 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되고, 여기서 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물은 2 내지 9개의 회전가능한 결합을 보유한다.

[0075] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 2% 초과, 또는 2 내지 25 중량% 사이인 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되고, 여기서 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물은 2 내지 6개의 회전가능한 결합을 보유한다.

[0076] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진, 다가 알코올 및 전체 반응물의 중량을 기준으로 2% 초과, 또는 2 내지 25 중량% 사이인 하나 이상의 디카르복실산 작용기성 유기 화합물에서 유래되고, 이 화합물의 디카르복실산 분자식에서 수소 원자의 수는 탄소 원자의 수보다 많다.

[0077] 많은 카르복실산 유도체는 석유계 공급원료에서 생산된다. 이러한 카르복실산 유도체의 증가하는 수가 또한 재생성 공급원료 상황에서 비교적 적은 비용으로 생산될 수도 있다는 것이 계속적인 추세이다. 한 예는 통상적으로 석유계 공급원료에서 생산된 석신산이다. 현재, 상업적인 양의 석신산은 재생성 물질로부터 발효 공정에 의해 생산되고 있다. 예를 들어, BioAmber는 석유계 공급원료보다는 발효에 의해 석신산의 많은 상업적 양을 생산하는 통합 기술을 개발했다. 2010년 초 이후, BioAmber는 글루코스의 세균 발효에 의해 석신산을 생산하고 있다. 이러한 물질은 때로 친환경 물질, 바이오계 물질 또는 바이오물질, 예컨대 바이오석신산 및 바이오아디프산이라 명명되기도 한다. 이러한 바이오계 카르복실산 유도체는 본 발명의 일부이다. 카르복실산, 예컨대 모노카르복실산, 디카르복실산 및 폴리카르복실산은 무수물을 형성할 수 있다. 몇몇 디카르복실산 및 폴리카르복실

산은 석신산으로부터 디하이드로-2,5-푸란디온으로도 불리는 석신산 무수물과 같은 환형 무수물을 형성할 수 있다. 이러한 무수물 및 환형 무수물은 반응물로서 본 발명의 일부이다.

[0078] 바이오계 알코올 및 바이오계 폴리올도 역시 본 발명의 일부이며, 그 예로는 바이오-펜타에리스리톨 및 글리세롤이 있다.

[0079] 로진을 에스테르화하는 방법은 로진, 및 적어도 하나의 카르복실산 모이어티(카르복시 모이어티)를 포함하는 다른 선택적인 반응물을 알코올과 접촉시키는 단계 및 상기 로진과 적어도 하나의 카르복실산 모이어티를 포함하는 다른 선택적인 반응물 및 알코올을 로진 에스테르의 형성에 적당한 조건하에 일정 시간동안 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 로진은 로진, 및 적어도 하나의 카르복실산 모이어티를 포함하는 다른 반응물을 알코올과 열적 반응시킴으로써 에스테르화할 수 있다. 에스테르화는 로진 및 다른 선택적인 적어도 하나의 카르복실산 모이어티를 포함하는 반응물을 알코올과 승온(예, 220°C 초과 온도)에서 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 반응이 진행할 때 에스테르화 동안 형성된 수증기의 제거는 생성물 형성에 유리하도록 반응 평형을 이동시킬 수 있고, 이로써 반응이 종결쪽으로 유도된다. 이러한 양태들의 몇몇에서, 방법은 로진 에스테르의 형성에 적당한 시간 동안 알코올과 용융된 로진을 접촉시키는 단계를 수반할 수 있다. 이 반응의 화학량론은 본원에서 중요한 개념이다. 예를 들어, 다작용기성 알코올 펜타에리스리톨은 4개의 하이드록실 기를 포함하는 반면, 로진 산은 하나의 카르복시 기를 포함한다. 따라서, 펜타에리스리톨의 완전한 에스테르화를 위해서는 펜타에리스리톨 1몰당 로진 4몰이 필요하다. 로진의 화학량론적 과량은 펜타에리스리톨 1몰당 4몰 초과의 로진이 반응에 적용되는 것을 의미한다. 이와 관련하여, 펜타에리스리톨 대비 화학량론적 과량의 카르복실산 작용기가 (functionality)는 펜타에리스리톨 1몰당 총 4몰 초과의 카르복실산 모이어티(4몰 초과의 총 카르복시 기에 대응한다)가 반응에 적용된다는 것을 의미한다. 적용된 로진 및 알코올 외에, 1 초과의 카르복실산 모이어티를 포함하는 다른 반응물의 사용은, 로진 및 알코올의 에스테르화 반응만을 기반으로 하는 로진 에스테르에 비해, 증가된 분자량 또는 증가된 평균분자량을 가진 로진 에스테르를 초래할 수 있다. 당업자에게는 산업적으로 생산된 로진 에스테르가 일반적으로 단일 분자량 값보다는 분자량 분포를 갖고 있다는 것은 알려져 있다. 적용된 로진 및 알코올 외에 로진 이량체, 머쿠스산(mercusic acid), 아디프산, 1,4-사이클로헥산디카르복실산 또는 세바스산과 같이 1 초과의 카르복실산 모이어티를 포함하는 다른 반응물의 사용은 로진과 알코올의 에스테르화 반응만을 기반으로 하는 로진 에스테르에 비해 증가된 분자량 또는 증가된 평균 분자량을 가진 로진 에스테르를 초래할 수 있다. 또한, 1 초과의 카르복실산 모이어티를 포함하는 상기 다른 반응물의 사용은 연화점 값이 증가된 로진 에스테르를 초래할 수도 있다. 화학적 분자 구조에서 회전가능한 결합의 수와 상관성이 있을 수 있는 분자 유연성의 정도는 본원에서 중요한 역할을 할 수 있다. 회전가능한 결합의 수는 이 결합 주위로 자유 회전을 가능하게 하는 결합의 수이다. 회전가능한 결합은 고리가 아닌, 비-말단 중질 원자에 결합된 임의의 단일 결합으로서 정의된다. '중질'이란 용어는 '비-수소'를 의미한다. 이 수에 포함되지 않는 것은 아미드 C-N 결합으로서, 그 이유는 이들의 높은 회전 에너지 장벽 때문이다.

[0080] 예컨대, 지방산 이량체 및 지방산 삼량체는 재생가능한 저비용 반응물로서 상업적으로 유익하다. 하지만, 이들은 분자 구조내에 비교적 많은 수의 회전가능한 결합을 포함한다. 결과적으로, 공반응물로서 지방산 이량체 및 지방산 삼량체의 사용은 로진 에스테르 분자량을 증가시킬 것으로 생각되지만, 로진과 알코올의 에스테르화 반응만을 기반으로 하는 로진 에스테르에 비해 저하된 연화점 값을 가진 로진 에스테르를 초래할 수도 있다. 예를 들어, 중합된 로진(로진 이량체)은 다환식 구조를 갖고, 분자 구조 내에 비교적 적은 수의 회전가능한 결합을 보유한다. 로진 이량체는 일반적으로, 분자 구조 내에 40개의 탄소 원자를 포함하고, 비교적 고도의 분자 강성에 기여하는 여러 융합 고리를 포함한다. 로진 이량체의 분자 구조 및 분자식에 대한 더 상세한 정보는 문헌[R. Fujii, K. Arimoto, D.F.Zinkel, *J.Am. Oil Chem. Soc.* 1987, 67, 1144-1149, 전문이 참고 인용됨]에서 찾아볼 수 있다. 이러한 더욱 강성의 이작용기성 또는 다작용기성 카르복실산, 예컨대 로진 이량체 또는 1,4-사이클로헥산카르복실산의 사용은 일반적으로 로진과 알코올의 에스테르화 반응만을 기반으로 하는 로진 에스테르에 비해 증가된 연화점뿐만 아니라 증가된 분자량을 가진 로진 에스테르를 초래할 것으로 예상된다. 이러한 더욱 강성의 이작용기성 또는 다작용기성 카르복실산, 예컨대 중합된 로진 또는 1,4-사이클로헥산카르복실산은 본 발명의 일부이다. 최적 범위 내에서 이러한 증가된 분자량 및 증가된 연화점의 조합은 저온 핫멜트 접착제 적용에서 향상된 열 스트레스 성능에 기여할 것으로 예상된다. 1 초과의 카르복실산 모이어티를 포함하는 상기 다른 반응물의 사용은 또한 증가된 유리전이온도(T_g) 값을 가진 로진 에스테르를 초래할 수도 있다. 로진과 알코올이 적용되는 에스테르화 동안 몇몇 로진 이량체의 동일계내 형성은 이러한 동일계내 로진 이량체화 또는 동일계내 로진 중합 없이 로진과 알코올의 에스테르화 반응만을 기반으로 하는 로진 에스테르에 비해 증가된 분자량을 가진 로진 에스테르를 초래할 수 있다. 로진과 알코올이 적용되는 에스테르화 동안 몇몇 로진 이량체의 동일계내 형성

은 이러한 동일계내로진 이량체화 또는 동일계내로진 중합 없이로진과 알코올의 에스테르화 반응만을 기반으로 하는로진 에스테르에 비해 증가된 연화점 값을 가진로진 에스테르를 초래할 수 있다.로진과 알코올이 적용되는 에스테르화 동안몇몇로진 이량체의 동일계내 형성은 이러한 동일계내로진 이량체화 또는 동일계내로진 중합 없이로진과 알코올의 에스테르화 반응만을 기반으로 하는로진 에스테르에 비해 증가된 T_g 값을 가진로진 에스테르를 초래할 수 있다.로진과 알코올이 적용되는 에스테르화 동안동일계내로진 이량체화는 에스테르화 촉매의 부재 또는 존재하에 승온에서 일어날 수 있다.몇몇동일계내로진 이량체화 또는 동일계내로진 중합은 비교적 소량의 불균등화 촉매가 적용되거나, 적용되지 않는 경우에 일어나는 것이 바람직하다.또한,동일계내로진 이량체화 또는 동일계내로진 중합은 반응 중 후반부에서 알코올을 첨가함으로써로진 에스테르화 반응 전에 실시될 수도 있다.에스테르는 알코올과 산의 반응에 의해 수득될 수 있다.또한,에스테르는 에스테르교환반응,즉에스테르와알코올의반응에의해수득될수있고,예컨대카르복실산유래의메틸에스테르와같은저급알킬에스테르와고비등폴리올,예컨대펜타에리스리톨,기술적등급의펜타에리스리톨또는글리세롤의에스테르교환반응에의해수득될수도있다.에스테르교환반응동안방출되는메탄올과같은저비등성휘발성알코올은반응동안제거될수있고,이로써반응평형을생성물형성에유리하게이동시킬수있고,그결과에스테르교환반응이종결되도록유도할수있다.

[0081]로진산 및 변형된 카르복시기를 가진 다른 모노카르복실산 또는 하나 이상의 변형된 카르복시기를 가진 디카르복실산 또는 폴리카르복실산을 기반으로 하는 반응물은 각각로진산 및 다른 모노카르복실산, 디카르복실산, 또는 폴리카르복실산 대신에 사용될 수 있다. 예를 들어, 기술된 대로의 부분 에스테르 및 하프 에스테르는 디카르복실산 또는 폴리카르복실산 대신에 사용될 수 있다. 예를 들어, 디메틸 아디페이트 또는 모노메틸 아디페이트 또는 디에틸 아디페이트는 본 발명에서 아디프산 대신에 적용될 수 있고, 본 발명의 일부이다. 다른 예로는 티오에스테르 및 카르보닐 클로라이드(아실 클로라이드 또는 산 클로라이드라고도 명명됨)를 포함하고, 이는로진산, 디카르복실산 또는 폴리카르복실산 대신에 사용될 수 있다. 일반적으로, 이러한 구조적 관련 반응물은 친핵성 아실 치환 기전을 통해 친핵체(예, 다가 알코올의 하이드록실 기)와 반응할 수 있는 아실 기를 포함한다. 이와 유사하게, 산 클로라이드는 대응하는 카르복실산 대신에 반응물로서 적용될 수 있고, 또는 대응하는 카르복실산 유래의 에스테르 대신에 적용될 수도 있다. 예를 들어, 아디프산 모노메틸 에스테르 클로라이드라고도 불리는 메틸 아디포일 클로라이드는 아디프산 또는 아디프산 디메틸 에스테르, 아디프산 디에틸 에스테르, 아디프산 모노메틸 에스테르, 아디프산 모노에틸 에스테르 또는 아디포일 클로라이드 대신에 반응물로서 적용될 수 있다.

[0082]로진 및 적어도 하나의 카르복실산 모이어티를 포함하는 다른 반응물의 양 대비 에스테르화 공정에 사용되는 알코올의 양은 최종로진 에스테르의 바람직한 화학적 성질 및 물성과 알코올의 성질에 따라 달라질 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면,로진 및 적어도 하나의 카르복실산 모이어티를 포함하는 다른 반응물은 낮은 하이드록실기를 가진로진 에스테르를 생산하기 위해 과량으로 제공된다. 예를 들어, 알코올은 존재하는로진 및 적어도 하나의 카르복실산 모이어티를 포함하는 다른 반응물의 양에 비해 몰 당량 미만의 하이드록실기가 반응에 존재할 정도의 양으로 제공될 수 있다. 본원에 전문이 참고인용된 US 4,758,379(Johnson)는로진의 폴리올 에스테르를 제조하는 방법을 기술하며, 이 방법은로진을 화학량론적 당량 초과의로진의 존재하에 폴리올로 에스테르화시키는 단계를 포함한다. 본원에 전문이 참고인용된 US 4,758,379에 따르면,로진과 폴리올은 추가 카르복실산 반응물의 첨가 없이 에스테르화 반응에서 반응한다. 전문이 본원에 참고인용되는 US 5,830,992에 따르면,로진 에스테르를 형성하기 위해 헌더드 폐닐포스포네이트 또는 디페닐포스포네이트의 금속염의 존재하에 다가 알코올과 당량 초과 비율의로진을 가열시키는 것을 포함하는로진 에스테르를 제조하는 방법이 기술된다. US 5,830,992에 따르면,로진과 폴리올은 추가 카르복실산 반응물의 첨가 없이 에스테르화 반응에서 반응한다.

[0083]임의의 적당한 알코올, 예컨대 모노알코올, 디올 및 다른 폴리올이로진 에스테르의 형성에 사용될 수 있다. 하나의 알코올 또는 많은 알코올을 포함하는 혼합물이 에스테르화 반응에 적용될 수 있다. 몇몇 경우, 하나 이상의 알코올은 탄소 원자 1개 내지 30개 이하(예컨대, 2 내지 16개의 탄소 원자 또는 3 내지 12개의 탄소 원자)를 보유한다. 적당한 알코올의 예로는 글리세롤, 펜타에리스리톨, 예를 들어 기술적 등급의 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올, 트리에틸렌 글리콜, 소르비톨, 자일리톨, 만니톨, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아밀 알코올, 2-에틸 헥산올, 디글리세롤, 트리펜타에리스리톨, C_8-C_{11} 분지형 또는 비-분지형 알킬 알코올, 및 C_7-C_{16} 분지형 또는 비-분지형 아릴알킬알코올을 포함한다. 특정 양태에 따르면, 알코올은 다가 알코올이다. 하나의 다가 알코올 또는 더 많은 다가 알코올을 포함하는 혼합물은 에스테르화 반응에 적용될 수 있다. 하나 이상의 다가 알코올은 2 내지 10(예컨대, 2 내지 6, 또는 2 내지 5)의 평균 하이드록실 작용기를 보유할 수 있

다. 하나 이상의 다가 알코올은 2 내지 30개의 탄소 원자(예컨대, 2 내지 16개의 탄소 원자)를 보유할 수 있다. 예를 들어, 다가 알코올은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올, 4,4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올(CAS 번호 80-04-6), 1,4-사이클로헥산디메탄올, 4,8-비스(하이드록시메틸)트리사이클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸(CAS 번호 26896-48-0), 글리세롤, 디글리세롤, 폴리글리세롤 및 폴리글리세롤들, 예컨대 폴리글리세롤-2, 폴리글리세롤-3 및 폴리글리세롤-4의 혼합물, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 웬타에리스리톨, 예컨대 기술적 등급의 웬타에리스리톨, 디웬타에리스리톨, 트리웬타에리스리톨, 만노톨, 소르비톨, 자일리톨 및 이의 조합물로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 하나보다 많은 알코올이 로진 에스테르의 형성에 이용된다. 특정 양태에 따르면, 웬타에리스리톨 및 하나 이상의 추가 알코올, 즉 글리세롤, 디글리세롤, 폴리글리세롤, 디웬타에리스리톨, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판 및 이의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 알코올이 로진 에스테르의 형성에 사용된다. 로진과 더 높은 하이드록실기 작용기자를 가진 알코올의 반응은 로진과 더 낮은 하이드록실 기 작용기자를 가진 알코올의 에스테르화 반응만을 기반으로 하는 로진 에스테르에 비해 증가된 분자량을 가진 로진 에스테르를 초래할 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르의 분자량은 웬타에리스리톨에 비해 디웬타에리스리톨을 사용 시, 증가할 것으로 예상된다. 기술적 등급의 웬타에리스리톨은 예컨대 Perstorp로부터 구입할 수 있고, 이는 대부분 웬타에리스리톨로 구성되지만 약간의 디웬타에리스리톨도 포함하며, 소량의 트리웬타에리스리톨을 포함할 수 있다. 본 발명에서 '웬타에리스리톨'이란 용어는 고 순도 또는 순수한 웬타에리스리톨 등급뿐만 아니라 기술적 등급의 웬타에리스리톨도 포함한다.

[0084]

용어 "하이드록실가" 또는 하이드록실 값은 당업계에 잘 알려져 있고, 자유 하이드록실 기를 포함하는 화학 물질 1g의 아세틸화 시 흡수되는 아세트산의 중화에 요구되는 수산화칼륨의 밀리그램 수로서 정의된다. 하이드록실 값은 화학 물질, 일반적으로 폴리올에 존재하는 자유 하이드록실 기 함량의 척도로서, 보통 폴리올/화학적 물질 1g의 하이드록실 함량에 등가인 수산화칼륨(KOH)의 질량 단위(mg)로 표현된다(예, mg KOH/g). 하이드록실 값을 측정하는데 사용되는 분석 방법은 통상적으로 피리딘 용매에서 아세트산 무수물을 의한 물질의 자유 하이드록실 기의 아세틸화를 수반한다. 반응이 종결된 후, 물을 첨가하고, 남아 있는 미반응 아세트산 무수물을 아세트산으로 변환시키고 수산화칼륨으로 적정하여 측정한다.

[0085]

당업계에 공지된 바와 같이, 촉매, 표백제, 안정제 및/또는 산화방지제는 에스테르화 반응에 첨가될 수 있다. 적당한 촉매, 표백제, 안정제 및 산화방지제는 당업계에 공지되어 있고, 예컨대 전체 구성부재가 본원에 참고 인용된 미국 특허 2,729,660, 3,310,575, 3,423,389, 3,780,013, 4,172,070, 4,548,746, 4,690,783, 4,693,847, 4,725,384, 4,744,925, 4,788,009, 5,021,548 및 5,049,652에 기술되어 있다. 에스테르화 반응이 종결되도록 하기 위해, 반응기로부터 물을 증류 및/또는 진공 적용 등과 같은 표준 방법으로 제거할 수 있다.

[0086]

에스테르화 반응 후, 미반응 로진 뿐만 아니라 다른 휘발성 성분은 예컨대 증기 살포(sparging), 질소 기체와 같은 불활성 기체 살포, 와이프식(wiped) 필름 증발, 숏패스(short path) 증발 및 진공 증류에 의해 최종 로진 에스테르 생성물로부터 제거할 수 있다. 이로써, 로진 에스테르 생성물로부터 임의의 과량의 로진 산이 제거되고, 로진 에스테르의 산가가 감소된다. 에스테르화 후, 최종 로진 에스테르는 소량의 잔류 미반응 로진 산 및/또는 알코올을 포함할 수 있다. 전술한 휘발성 물질 제거 방법 중 한가지 방법 후에 낮은 산가를 갖고 낮은 하이드록실가를 특징으로 하는 로진 에스테르는 더 낮은 분자량 종의 비교적 낮은 중량 분율을 특징으로 할 수 있다. 이 성질은 적은 이동 및/또는 낮은 휘발성 유기 화합물(VOC) 함량이 유익한 용도들에 특히 적합하도록 할 수 있다. 그 예로는 식품 접촉 용도 및 저-결로(low-fogging) 시스템이다. 또한, 낮은 하이드록실가 및 낮은 산가를 가진 상기 로진 에스테르에서 비교적 소량의 저 분자량 종은 더 높은 평균 분자량에 기여할 수 있고, 이는 더 낮은 분자량 종이 더 낮은 점도를 갖게 하고 결과적으로 고분자량 성분들보다 적용된 스트레스에 대해 더욱 쉽게 또는 빠르게 변형할 것으로 예상될 것이기 때문에 저온 적용 접착제 핫멜트 포뮬레이션에서 향상된 열 스트레스 내성 성능에 기여할 수 있다.

[0087]

본원에 기술된 조성물에 포함시키기에 바람직한 화학적 및 물리적 성질을 가진 로진 에스테르를 수득하기 위해, 로진 에스테르의 제조는 경우에 따라 추가로 하나 이상의 추가 처리 단계를 포함할 수 있다. 전술한 바와 같이, 로진 산(예, 아비에타디엔산)은 자신의 고리 시스템 내에 공액 이중 결합을 포함할 수 있다. 이러한 공액 이중 결합은 산화적 불안정성의 근원일 수 있다. 따라서, 몇몇 양태들에 따르면, 에스테르화되는 로진 및/또는 에스테르화에 의해 형성되는 로진 에스테르는 로진 또는 로진 에스테르의 PAN가를 감소시키기 위해 처리될 수 있다. 로진 또는 로진 에스테르의 PAN가는 로진 또는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 로진 또는 로진 에스테르에 존재하는 아비에타디엔산(특히, 팔루스트르산, 아비에트산 및 네오아비에트산)의 중량 퍼센트를 의미한다.

본원에 사용된 "PAN가"란 용어는 ASTM D 5974-00(2010)에 기술된 방법에 따라 측정된 바와 같이 로진 또는 로진 에스테르에 존재하는 팔루스트르산, 아비에트산 및 네오아비에트산 모이어티의 중량 퍼센트의 합계를 의미한다. 로진 또는 로진 에스테르의 PAN가를 감소시키는 방법은 당업계에 공지되어 있고, 수소화, 탈수소화, 불균등화, 이량체화 및 강화(fortification), 특히 딜스-알더 반응 강화를 포함한다. 특정 양태에 따르면, 로진은 최종 로진 에스테르의 화학적 및 물리적 성질을 향상시키기 위해 에스테르화 전에 상기 방법들 중 하나 이상의 방법으로 처리된다. 화학적으로 허용가능한 경우, 상기 방법들은 에스테르화와 함께 및/또는 에스테르화 후에 수행하여, 이하에 더 상세하게 논의되는 것처럼 바람직한 화학적 및 물리적 성질을 가진 로진 에스테르를 수득할 수 있다.

[0088] 당업계에는 로진 또는 로진 에스테르가 최종 로진 에스테르의 화학적 및 물리적 성질을 향상시키도록 강화될 수 있다는 것이 알려져 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 로진은 최종 로진 에스테르의 화학적 및 물리적 성질을 향상시키도록 에스테르화 전에 강화된다. 로진의 강화는 무엇보다 초기 로진보다 낮은 PAN가를 가진 로진을 제공하도록, 로진 중의 아비에타디엔산의 공액 이중 결합 시스템의 화학적 변형을 수반한다. 로진 및 로진 에스테르의 아디에타디엔 산 함량을 감소시켜 PAN가를 감소시키는 다수의 적당한 화학적 변형 및 관련 화학 방법은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 로진은 α , β -불포화 유기산 또는 이러한 산의 무수물 또는 에스테르와 같은 친디엔체 또는 친엔체와 로진 산의 딜스-알더 또는 엔 첨가 반응을 통해 강화될 수 있다. 적당한 친디엔체의 예로는 말레산, 푸마르산, 아크릴산, 이타콘산 및 이러한 산들로부터 유래되는 에스테르, 및 말레산 무수물을 포함한다. 푸마르산 또는 말레산 또는 무수물 딜스-알더 화학으로 강화된 로진 에스테르는 일반적으로 생산 순환 시간을 증가시키는 로진 에스테르화 외에 추가 딜스-알더 또는 엔 반응 강화 단계를 필요로 할 것이다. 알파, 베타 불포화 카르복실산, 예컨대 아크릴산에 의한, 또는 알파, 베타 불포화 디카르복실산, 예컨대 말레산 또는 이의 무수물, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산 또는 푸마르산에 의한 상기 딜스-알더 화학 강화된 또는 엔 화학 변형된 로진은 본 발명의 일부가 아니다.

[0089] 로진은 머쿠스(디하이드로아가트) 산(CAS 번호 41787-69-3) 또는 로진 이량체(CAS 65997-05-9)와 같은 디카르복실산을 포함할 수 있다. 로진 이량체는 중합된 로진이라고도 알려져 있다. 예를 들어, *Pinus merkusii*는 인도네시아 및 필리핀 원산의 소나무이다. *Pinus merkusii* 유래의 로진은 상당한 양의 머쿠스산을 포함할 수 있다. *Pinus laggeri*는 캄보디아 및 베트남 원산의 소나무이다. *Pinus laggeri* 유래의 로진은 일반적으로 머쿠스산을 포함한다. 로진 이량체는 가열 시 로진에서 형성될 수 있다는 것은 알려져 있다. Dymerex™은 Eastman에서 입수할 수 있는 중합된 로진의 한 예이다. Poly-Pale™ 부분 이량체화된 로진은 Eastman에서 입수할 수 있는 중합된 로진의 다른 예이다. ILREZ™은 11des Kimya Ltd.에서 입수할 수 있는 중합된 로진의 한 예이다. 본 발명의 로진은 머쿠스산 및 로진 이량체(중합된 로진) 함량의 합계가 0 내지 15 중량% 범위인 로진을 포함한다. 또한, 본 발명의 로진은 머쿠스산 및 로진 이량체(중합된 로진) 함량의 합계가 0 내지 15 중량%, 예컨대 1% 초과, 3% 초과, 5% 초과, 7% 초과, 9% 초과, 11% 초과, 또는 13% 초과, 또는 예컨대 14% 미만, 12% 미만, 10% 미만, 8% 미만, 6% 미만, 4% 미만, 또는 2% 미만인, 머쿠스산 및 로진 이량체(중합된 로진) 중에서 선택되는 1종 또는 2종의 디카르복실산과 로진의 블렌드로 이루어지는 로진을 포함한다. 예컨대, 본 발명의 로진은 Dymerex™ 함량이 0 내지 15 중량% 범위인 Dymerex™과 툴유 로진의 블렌드로 이루어지는 로진을 포함한다.

[0090] 불균등화 방법은 당업계에 공지되어 있고, 로진을 종종 하나 이상의 불균등화제의 존재하에 가열하는 단계를 수반할 수 있다. 로진을 불균등화하기에 적당한 방법은 예컨대 미국 특허 3,423,389, 4,302,371 및 4,657,703(모두 본원에 참고 인용됨)에 기술되어 있다.

[0091] 로진의 불균등화는 주로 팔루스트르산, 아비에트산 및 네오아비에트산(PAN 산) 및 레보피마르산과 같은 아비에타디엔산을 데하이드로아비에트산 및 디하이드로아비에트산으로 변환시키는 것으로 보고되어 있다. 또한, 방향족화와 함께 몇몇 로진 개환 반응은 9,10-세코 데하이드로아비에트산과 같은 로진 산 유도체를 초래할 수 있는 것으로 알려져 있다. 이와 관련하여, 로진 불균등화는 로진의 비교적 낮은 PAN가, 및 최종 로진 에스테르를 초래하기에 효과적인 방법으로서 작용할 수 있고, 이로써 로진 에스테르의 증가된 산화적 안정성 및 색 안정성에 기여할 수 있다. 데하이드로아비에트산 및 9,10-세코 데하이드로아비에트산은 둘 다 방향족 고리를 포함하는 반면, 형성된 디하이드로아비에트산은 비-방향족이다. Pd/C 촉매 상에서의 소나무 올리오수지의 문자간 수소 전달 반응(불균등화)의 주요 반응은 탈수소화이고, 즉 아비에트산의 수소 교환 동안 아비에트산 탈수소화 속도가 아비에트산 수소화 속도보다 높다는 것은 보고되어 있다. 로진의 불균등화에 대한 더 상세한 설명은 문헌[J.C. Souto, et al., Disproportionation of rosin on an industrial Pd/C catalyst: Reaction pathway and kinetic model discrimination, *Bioresource Technology* 2011, 102, 3504-3511, 및 여기에 인용된 문헌]을 참조한다. 또한, 문헌[L.Wang, et al., Kinetic model for the catalytic disproportionation of pine

oleoresin over Pd/C catalyst, *Industrial Crops and Products* 2013, 49, 1-9, 및 여기에 인용된 문헌]도 참고한다. 두 과학 문헌은 전문이 본원에 인용된다.

[0092] 이러한 보고된 데이터를 기반으로 하면, 로진의 촉매적 불균등화는 무엇보다도 상기 불균등화 촉매가 사용되지 않거나, 또는 비교적 소량의 불균등화 촉매가 사용된 경우, 예컨대 전체 반응물의 중량을 기준으로 0.2% 미만, 또는 0.15% 미만, 또는 0.10% 미만, 또는 0.05% 미만, 또는 0.02% 미만, 또는 0.01% 미만이 사용된 열적 절차에 비해서, 비교적 더욱 방향족인 생성물 형성, 예컨대 테하이드로아비에트산 형성 및 9,10-세코 테하이드로아비에트산 형성을 야기하고, 이로써 더 높은 수준의 방향족 로진 에스테르 함량을 야기할 것으로 예상된다. 또한, 9,10-세코 테하이드로아비에트산 형성은 분자 유연성의 상대적 증가를 야기하고, 이로써 열 스트레스 내성 성능 대신에 일어날 수 있는 최종 로진 에스테르의 연화점 저하를 야기할 것으로 생각된다.

[0093] 에틸렌과 비닐알카노에이트 단량체 기반의 중합체, 예컨대 EVA, 또는 에틸렌과 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체 기반의 중합체, 예컨대 EnBA로 예시되는 에틸렌 공중합체는 일반적으로 화학적 구조 내에 방향족 고리 또는 방향족 모이어티를 포함하지 않는다. 당업자에게 잘 알려져 있고 여러 화학적 성분들의 혼합에서 용해성 또는 최종 용화성 성능과 관련이 있는 일반적인 격언은 '같은 것끼리 용해한다'이다. 본질적으로, 이러한 '같은 것끼리 용해한다'란 표현은 혼합 자유 에너지(ΔG_m)의 열역학적 방정식에서 혼합 엔탈피(ΔH_m) 기여도와 관련이 있다: $\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$. 여기서, ΔS_m 은 혼합 엔트로피를 나타내고, T는 절대 온도를 나타낸다. 따라서, 로진 에스테르의 방향족성 정도는 낮은 방향족 함량을 가진 중합체 또는 비-방향족 중합체 성분과 혼합될 때, 바람직하게는 낮은 포지티브 혼합 엔탈피(ΔH_m) 값, 특히 더 바람직하게는 핫멜트 접착제 배합 공정에서 ΔH_m 의 네거티브 값에 기여하기 위해 가능한 한 낮아야 한다는 것이 정당화될 수 있다. 따라서, 비교적 낮은 정도의 로진 에스테르 방향족성이 더욱 최적, 즉 네거티브의 혼합 자유 에너지(ΔG_m) 값에 기여할 것으로 예상되고, 이에 따라 최종적인 핫멜트 접착제 용화성의 정도에 포지티브 영향을 미칠 것이다.

[0094] 차콜 상의 팔라듐(Pd/C) 촉매는 로진의 불균등화에 효과적인 촉매 시스템으로서 사용될 수 있다. 불균등화 촉매가 로진 에스테르 생산 중에 동일계에서 적용되는 현재 사용되는 산업적 로진 불균등화 반응 및 공정의 많은 케이스에서, 불균등화 촉매는 하나 이상의 황 원자, 예컨대 Rosinox®, Lowinox®(TBM-6) 및 노닐페놀 디설파이드를 포함한다. 시중에서 입수할 수 있는 불균등화 촉매 Ethanol® 323에 존재하는 평균 황 함량은 약 10%이고, 불균등화 촉매 Lowinox®(TBM-6)에 존재하는 평균 황 함량은 약 9%이며, 불균등화 촉매 Vultac® 2에 존재하는 평균 황 함량은 약 23%이고, 불균등화 촉매 Rosinox®에 존재하는 평균 황 함량은 약 30 내지 31%이다. 또한, 원소 요오드 또는 요오드 포함 불균등화 촉매도 로진의 불균등화에 보고되어 있고, 효과적인 로진 불균등화를 전달할 수 있지만, 부식성이어서, 현재 산업적인 대규모 로진 에스테르 생산에는 덜 상용되는 것으로 나타난다.

[0095] 상기 개략한 바와 같이, 로진 PAN 함량이 저하되고 불균등화 촉매가 사용되지 않거나 또는 비교적 소량의 불균등화 촉매가 요구되는 로진 에스테르 합성 절차는 본 발명의 일부이다.

[0096] 함황 불균등화 촉매, 예컨대 Rosinox®의 사용은 대응하는 로진 중의 초기 황 수준에 비해 수득된 로진 에스테르 중의 증가된 황 함량을 야기하는 것으로 예상된다. 최종 로진 에스테르 황 함량은 휘발성물질 제거 또는 WFE 처리 후에도 평가될 수 있다. 이와 같이 증가된 황 함량은 당업자에게 공지된 분석 방법들에 의해 측정될 수 있다. 황 함량은 ppm(parts per million)으로 표현될 수 있다. 유도결합형 플라즈마(ICP) 분광분석은 요오드(I), 팔라듐(Pd), 니켈(Ni) 및 백금(pt)의 극미량(trace) 수준을 정량하는데 사용될 수 있다. 샘플은 수용액 중의 금속을 얻기 위해 강산에 분해시키거나, 또는 유기 용매(자일렌)에 용해한 뒤, ICP 플라즈마 내로 흡인시킬 수 있다. 정량은 당해의 금속 또는 원소들에 대해 시중에서 입수할 수 있는 ICP 표준물질에 의해 생성된 보정 곡선과 수득된 샘플 시그널을 비교하여 달성을 한다. 이트륨(Y)은 샘플과 표준물질 사이의 임의의 잠재적인 점도 차이를 보완하기 위해 내부 표준물질로서 표준물질과 모든 샘플에 첨가한다. 유도결합형 플라즈마-질량 분광분석(ICP-MS) 분석은 이러한 금속 및 할로겐 구성성분의 극미량 수준을 측정하는 대안적 방법이다.

[0097] 로진 에스테르 합성 동안 로진 불균등화 촉매에 의해 유도된 불균등화는 로진 불균등화 촉매가 적용되지 않은 유사 방법에 비해 비교적 높은 로진 에스테르 방향족 함량을 야기할 수 있다. 또한, 로진 불균등화 촉매에 의해 유도된 불균등화는 일반적으로 남아있는 로진 산의 양 대신에 진행될 약간의 로진 탈카르복시화를 야기할 것이고, 이로써 로진 에스테르의 화학적 수율에 좋지 않은 영향을 미칠 것이다. 또한, 이러한 이유로, 비교적 소량의 불균등화 촉매의 사용, 또는 더욱 바람직하게는 불균등화 촉매의 무사용이 본 발명의 정황에서 바람직하다. 미국 특히 2011/0034669(Dallavia)는 폴리올 하이드록실 기에 비해 화학량론적 과량의 카르복실산 기를 사용하여 밝은 색의 로진 에스테르 수지를 생산하는 방법을 기술한다. 밝은 로진 에스테르의 색은 불균등화 촉매의 존

재하에 220 내지 280°C 사이의 온도에서 폴리올/로진 에스테르화 반응을 수행함으로써 달성된다. 상기 개략된 이유들로 인해, 본 발명에는 비교적 소량의 불균등화 촉매가 첨가되는 것이 바람직하고, 그 예로는 전체 반응물의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 미만의 양이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 불균등화 촉매가 적용되지 않는 것이다. 본 발명에는 280°C 보다 높은 폴리올/로진 에스테르화 최대 반응 온도가 적용되는 것이 바람직하고, 예컨대 290°C 내지 300°C 사이의 폴리올/로진 에스테르화 최대 반응 온도, 예컨대 약 295°C의 폴리올/로진 에스테르화 최대 반응 온도가 좋다. 이러한 특별한 반응 절차는 일반적으로 로진 반응물의 색이 로진 반응물로부터 수득된 로진 에스테르의 색보다 높은 것으로 보고된 미국 특히 2011/0034669의 일반적인 경우에서보다 다소 더 어두운 로진 에스테르를 제공한다. 본 발명의 주요 목적은 낮은 색의 로진 에스테르를 제공하는 것이 아니라, 높은 수준의 융화성과 함께 높은 열 스트레스 내성 성능의 수준을 가진 낮은 적용 온도 핫멜트 접착제에 유용한 로진 에스테르 수지를 제공하는 것이다. 본 발명에서 로진 에스테르 합성에 적용된 혼합 용융된 반응물의 색은 유도된 로진 에스테르 수지의 색과 같거나 더 낮을 수 있다. 로진 에스테르 합성에 적용된 혼합 용융된 반응물의 순수 가드너 색 값(neat Gardner color value)은 유도된 로진 에스테르 수지의 순수 가드너 색 값과 같거나 낮을 수 있다. 임의의 특정 이론에 한정되는 것은 아니지만, 본 발명에 적용된 바와 같은 불균등화 촉매의 부재 하에, 약 295°C의 적용된 높은 폴리올/로진 에스테르화 반응 온도와 함께, 폴리올 하이드록실 기에 비해 화학량론적 과량의 카르복실산 기를 적용할 때 예상치못한 다른 이점은 비교적 낮은 산 값 뿐만 아니라 휘발물 제거 단계 전에 에스테르화 반응 후 초래되는 비교적 낮은 산 값이다. 유리하게는, 휘발물 제거 단계 전에 반응 후 초래되는 비교적 낮은 산 값은 화학적 계산을 기반으로 하여 예상한 것보다 적은 휘발물 제거가 필요하다는 것을 암시한다. 이는 에너지 비용을 절감할 수 있을 뿐만 아니라 생산 순환 시간 감소를 야기할 수 있다.

[0098]

다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 불균등화 촉매가 사용되지 않은 화학 반응 절차의 결과이다. 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 비교적 소량의 불균등화 촉매가 사용되는, 예컨대 전체 반응물의 중량을 기준으로 0.2% 미만, 또는 0.15% 미만, 또는 0.10% 미만, 또는 0.05% 미만, 또는 0.02% 미만, 또는 0.01% 미만이 사용되는 화학 반응 절차의 결과이다. 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 비교적 소량의 함량 불균등화 촉매가 사용되는, 예컨대 전체 반응물의 중량을 기준으로 0.2% 미만, 또는 0.15% 미만, 또는 0.10% 미만, 또는 0.05% 미만, 또는 0.02% 미만, 또는 0.01% 미만으로 사용되는 화학 반응 절차의 결과이다.

[0099]

다른 양태에 따르면, 에스테르화 반응 후, 임의의 함량 산화방지제 또는 함량 첨가제를 첨가하기 전에 분리된 로진 에스테르는 제1 황 ppm 함량 값을 갖고, 적용된 로진 반응물은 제2 황 ppm 함량 값을 가지며, 제1 황 ppm 함량 값 - 제2 황 ppm 함량 값은 예컨대 500 미만, 또는 200 미만이거나, 또는 제1 황 ppm 함량 값과 제2 황 ppm 함량 값은 같거나, 또는 제1 황 ppm 함량 값이 제2 황 ppm 함량 값보다 작거나, 또는 제1 황 ppm 함량 값을 제2 황 ppm 함량 값으로 나눈 값이 0.92 또는 0.92 미만이거나, 또는 제1 황 ppm 함량 값을 제2 황 ppm 함량 값으로 나눈 값이 0.89 또는 0.89 미만이거나, 또는 제1 황 ppm 함량 값을 제2 황 ppm 함량 값으로 나눈 값이 0.86 또는 0.86 미만이거나, 또는 0.82 미만, 또는 0.77 미만, 또는 0.75 미만, 또는 0.73 미만, 또는 0.70 미만, 또는 0.65 미만이다. 다른 양태에 따르면, 수득된 로진 에스테르는 팔라듐, 니켈 및 백금 ppm 함량 값을 제1 합계를 갖고, 로진은 팔라듐, 니켈 및 백금 ppm 함량 값을 제2 합계를 가지며, 팔라듐, 니켈 및 백금 ppm 함량 값을 제1 합계는 팔라듐, 니켈 및 백금 ppm 함량 값을 제2 합계와 같거나 그 미만이다. 다른 양태에 따르면, 수득된 로진 에스테르는 제1 요오드 ppm 함량 값을 갖고, 로진은 제2 요오드 ppm 함량 값을 가지며, 제1 요오드 ppm 함량 값을 제2 요오드 ppm 함량과 같거나 그 미만이다.

[0100]

몇몇 양태들에 따르면, 에스테르화 반응 단계 동안 불균등화 촉매가 적용되지 않고, 높은 에스테르화 최고 온도, 예컨대 290°C 내지 300°C 사이의 온도, 또는 약 295°C의 온도가 사용되어, 최종 로진 에스테르의 화학적 성질 및 물성, 특히 로진 에스테르 포함 낮은 적용 온도 핫멜트 접착제의 향상된 융화성-열 스트레스 내성 성능과 관련된 성질을 향상시킨다.

[0101]

몇몇 양태들에 따르면, 비교적 소량의 불균등화 촉매, 예컨대 전체 반응물의 중량을 기준으로 0.2% 미만, 또는 0.15% 미만, 또는 0.10% 미만, 또는 0.05% 미만, 또는 0.02% 미만, 또는 0.01% 미만이 에스테르화 반응 단계 동안 적용되고, 이와 함께 다소 낮은 에스테르화 최고 온도, 예컨대 260°C 내지 290°C 사이의 온도, 또는 265°C 내지 280°C 사이의 온도, 또는 약 270 내지 275°C의 온도가 사용된다.

[0102]

여러가지 적당한 불균등화제가 사용될 수 있다. 본 발명의 한 양태에 따르면, 비교적 소량의 불균등화 촉매가, 예컨대 전체 반응물의 중량 기준으로 0.05% 미만으로 첨가된다. 더욱 바람직하게는, 불균등화 촉매가 적용되지 않는다. 불균등화제의 예로는 티오비스나프톨, 예컨대 2,2'-티오비스페놀, 3,3'-티오비스페놀, 4,4'-티오비스(레조시놀) 및 t,t'-티오비스(파이로갈룰), 4,4'-티오비스(6-t-부틸-m-크레졸) 및 4,4'-티오비스(6-t-부틸-o-크레졸) 티오비스나프톨, 2,2'-티오-비스페놀, 3,3'-티오-비스페놀; 금속, 예컨대 팔라듐, 니켈 및 백금; 요오드

또는 요오드들(예, 철 요오드); 황화물(예, 황화철); 및 이의 조합물을 포함한다. 특정 양태에 따르면, 로진은 폐놀 설파이드형 불균등화제에 의해 불균등화된다. 폐놀 설파이드형 불균등화제의 예로는 폴리-t-부틸페놀디설파이드(Arkema, Inc.에서 상표명 ROSINOX®로 판매함), 4,4'-티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀(Chemtura에서 상표명 LOWINOX® TBM-6으로 판매함), 노닐페놀 디설파이드 올리고머(예, Albemarle Corp.에서 상표명 ETHANOX® TM323으로 판매함) 및 아밀페놀 디설파이드 중합체(예, Sovereign Chemical Co.에서 상표명 VULTAC® 2로 판매함)를 포함한다. 바람직하게는, 상기 간략히 설명된 이유로 인해, 본 발명의 정황에는 불균등화제가 사용되지 않거나, 또는 소량으로만 사용되는 것이 좋다.

[0103] 필요하다면, 로진 에스테르는 에스테르화 후 화학적 변형되어 낮은 하이드록실기를 가진 로진 에스테르를 제공할 수 있다. 이 공정은 당업계에 공지된 합성 방법을 사용한 에스테르화 후 로진 에스테르의 잔류 하이드록실 모이어티의 화학적 변형을 수반할 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르는 아실화제(예, 카르복실산 또는 이의 유도체, 예컨대 산 무수물, 예를 들어, 아세트산에서 유래되는 아세트산 무수물)와 반응할 수 있다. 이러한 산 무수물은 또한 다른 알칸산, 예컨대 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠아르곤산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 또는 아라키드산으로부터 유래될 수 있다. 예컨대 미국 특허 4,380,513(Ruckel) 참조. 또한, 로진 에스테르 중의 잔류 하이드록실 모이어티는 친전자성 시약, 예컨대 이소시아네이트와 반응하여 상응하는 카바메이트 유도체를 생산할 수 있다. 이소시아네이트의 예는 알킬 이소시아네이트, 예컨대 메틸 이소시아네이트, 에틸 이소시아네이트, 프로필 이소시아네이트, 이소프로필 이소시아네이트, 부틸 이소시아네이트, 이소부틸 이소시아네이트, sec-부틸 이소시아네이트, tert-부틸 이소시아네이트, 펜틸 이소시아네이트, 이소펜틸 이소시아네이트, 네오펜틸 이소시아네이트, 헥실 이소시아네이트, 헬틸 이소시아네이트, 옥틸 이소시아네이트, 에틸헥실 이소시아네이트, 노닐 이소시아네이트, 테실 이소시아네이트, 운데실 이소시아네이트, 도데실 이소시아네이트, 트리데실 이소시아네이트, 테트라데실 이소시아네이트, 펜타데실 이소시아네이트, 헥사데실 이소시아네이트, 헬타데실 이소시아네이트, 옥타데실 이소시아네이트, 및 사이클로알킬 이소시아네이트, 예컨대 사이클로헥실 이소시아네이트, 및 방향족 고리를 포함하는 이소시아네이트, 예컨대 폐닐 이소시아네이트 및 벤질 이소시아네이트이다. 예컨대 미국 특허 4,377,510(Ruckel) 참조. 잔류 하이드록실 모이어티와 반응하는데 사용될 수 있는 다른 적당한 친전자 시약은 알킬화제(예, 메틸화제, 예컨대 디메틸설페이트)를 포함한다.

[0104] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 또는 로진 에스테르는 특정 용도에 바람직한 화학적 및 물리적 성질을 가진 로진 에스테르를 수득하기 위해 수소화된다. 수소화는 환원 반응으로서, 반응물에 수소 첨가를 초래할 수 있다. 로진 산 모이어티의 고리 구조에 존재하는 알켄 또는 디엔 모이어티와 같은, 알켄 모이어티 또는 디엔 모이어티의 수소화는 하나 이상의 올레핀계 결합을 환원시켜, 예컨대 알켄 수소화의 경우에는 알칸과 같은 대응하는 포화된 모이어티를 생산할 수 있고, 또는 디엔 수소화의 경우에는 알칸 또는 알켄과 같은 포화 수준을 증가시킬 수 있다. 따라서, 수소화는 예컨대 로진 또는 로진 에스테르의 PAN가를 감소시키기 위해 수행될 수 있다. 로진 또는 로진 에스테르를 수소화하는 방법은 당업계에 공지되어 있다. 수소화 반응은 촉매, 예컨대 이종 수소화 촉매(예컨대, 팔라듐 촉매, 예컨대 탄소 위에 담지된 Pd(Pd/C), 백금 촉매, 예컨대 PtO₂, 니켈 촉매, 예컨대 라니 촉매(Ra-Ni), 로듐 촉매, 또는 루테늄 촉매)를 사용하여 수행할 수 있다. 수소화를 위한 수소 급원은 수소(H₂)이거나 또는 포름산, 이소프로판올 또는 하이드라진과 같이 반응 조건하에서 수소를 발생시킬 수 있는 화합물일 수 있다.

[0105] 시중에서 입수할 수 있는 수소화된 로진의 한 예는 Foral™ AX-E로서, Eastman Chemical Company에서 판매한다. Staybelite™ Resin-E는 또한 Eastman Chemical Company에서 판매하는 시중에서 입수용이한 부분 수소화된 로진의 한 예이다. HYDROGAL은 DRT(Derives Resiniques et Terpeniques)에서 판매하는 시중에서 입수용이한 수소화된 로진의 한 예이다.

[0106] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 또는 로진 에스테르는 에스테르화 후에, 특정 용도에 바람직한 화학적 및 물리적 성질, 예컨대 본 발명의 정황에서 증가된 문자량, 증가된 문자 강성, 및 증가된 T_g 값 및 연화점을 가진 로진 에스테르를 수득하기 위해 부분 이량체화 또는 중합된다. 로진 중합 및 이량체화 반응은 공지되어 있고, 특히 출원들, 예컨대 미국 특허 2,369,125(Anderson), 미국 특허 2,017,866(Morton), 및 미국 특허 2,108,928(Rummelsburg)에 기술되어 있으며, 이 특허들은 본원에 전문이 참고 인용된다. 이러한 로진 및 로진 에스테르 중합 및 이량체화 반응은 황산과 같은 브론스테드 산 또는 AlCl₃과 같은 루이스산에 의해 촉매될 수 있다. 시중에서 입수할 수 있는 중합된 로진의 한 예는 Eastman Chemical Company에서 판매하는 Dymerex™이다.

POLYGRAL 및 DERTOPOL은 DRT(Derives Resiniques et Terpeniques)에서 판매하는 시중에서 입수 가능한 중합된 로진의 예이다. 로진 및 알코올이 적용되는 에스테르화 동안 일부 로진 이량체의 동일계내 형성은 증가된 분자량 및 증가된 T_g 및 연화점을 가진 로진 에스테르를 초래할 수 있고, 이러한 것이 본 발명의 정황에서 바람직할 수 있다. 로진과 알코올이 적용되는 에스테르화 동안 동일계내 로진 이량체화는 촉매의 부재하에 승온에서 약간 일어날 수 있다. 또한, 약간의 로진 이량체화는 로진 에스테르화 반응 전에 별도의 반응 단계로서 반응 중 후반부에서 알코올을 첨가하여 실현할 수 있다.

[0107] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 불균등화도를 억제하기 위해 소량의 불균등화 촉매의 존재하에 또는 불균등화 촉매의 부재하에 로진 에스테르 분자량을 필요한 비교적 높은 수준으로 효과적으로 증강시키기 위해 이 작용기성 또는 다작용기성 카르복실산 유도체 또는 이의 조합의 존재하에 제조되며, 에스테르화 반응은 비교적 고온, 예컨대 295°C에서 수행되어, 바람직하게는 로진 이량체화 촉매의 부재하에 또는 소량의 이량체화 촉매의 존재하에 수행되는 약간의 동시적인 동일계내 로진 또는 로진 에스테르 이량체화를 가능하게 한다. 로진 에스테르 합성 동안 상기 반응 조건들 하에서 상기 반응물들과 적용된 비교적 고온은 불균등화 촉매를 적용할 필요없이 로진 에스테르 PAN 값을 감소시킬 것이고, 이로써 로진 에스테르 산화적 안정성 및 열 색 안정성을 증가시킬 것이며, 또한 로진 에스테르가 화학적 성분들 중 하나인 저온 핫멜트 접착제의 필요한 열 스트레스 내성을 수준을 달성하는데 중요한 최종 로진 에스테르의 분자량을 증가시킬 것이다. 비교적 높은 반응 온도, 예컨대 295°C는 또한 약간의 동일계내 폴리올 이량체화 및 중합 반응이 동시에 일어나게 할 수 있고, 이 또한 최종 로진 에스테르의 분자량을 증가시킬 수 있다.

[0108] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 270 내지 320°C에서, 예컨대 290 내지 300°C, 또는 약 295°C에서 제조된다.

[0109] 또한, 로진 에스테르는 에스테르교환 반응, 예컨대 펜타에리스리톨, 기술적 등급의 펜타에리스리톨 또는 글리세롤과 같은 고비등 폴리올과 로진으로부터 유래되는 메틸 에스테르의 에스테르교환반응에 의해 수득될 수 있다. 이 반응 동안 방출되는 저 비등의 휘발성 메탄올은 반응 동안 제거될 수 있어, 에스테르교환 반응을 종결시킬 수 있다. 시중에서 입수할 수 있는 수소화된 로진의 메틸 에스테르의 예는 Eastman Chemical Company에서 판매하는 Foralyn™ 5020-F이다.

[0110] 본원에 제공된 조성물에 포함된 로진 에스테르는 낮은 하이드록실가를 가질 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 하이드록실가가, DIN 53240-2에 제공된 표준 방법의 변법(다른 용매 테트라하이드로푸란이 적용됨)을 사용하여 측정했을 때, 6.0, 5.5, 5.0 또는 그 미만(예컨대, 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 또는 1.0 이하)인 것이다. 하이드록실가는 로진 에스테르 샘플 그램당 KOH mg으로 표현된다.

[0111] 본원에 제공된 조성물에 포함된 로진 에스테르는 낮은 산가를 가질 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 산가가, ASTM D465-05(2010)에 기술된 방법에 따라 측정했을 때 15.0 이하(예컨대, 14.5 이하, 14.0 이하, 13.5 이하, 13.0 이하, 12.5 이하, 12.0 이하, 11.5 이하, 11.0 이하, 10.5 이하, 10.0 이하, 9.5 이하, 9.0 이하, 8.5 이하, 8.0 이하, 7.5 이하, 7.0 이하, 6.5 이하, 6.0 이하, 5.5 이하, 5.0 이하, 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 또는 1.0 이하)인 것이다. 산가는 로진 에스테르 샘플 그램당 KOH mg으로 표현된다.

[0112] 본원에 제공된 조성물에 포함된 로진 에스테르는 낮은 하이드록실가 및 낮은 산가를 가질 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, DIN 53240-2에 제공된 표준 방법의 변법(다른 용매 테트라하이드로푸란이 적용됨)을 사용하여 측정한 로진 에스테르의 하이드록실가 및 ASTM D465-05(2010)에 기술된 방법에 따라 측정된 로진 에스테르의 산가의 합계는 15.0 이하(예컨대, 14.5 이하, 14.0 이하, 13.5 이하, 13.0 이하, 12.5 이하, 12.0 이하, 11.5 이하, 11.0 이하, 10.5 이하, 10.0 이하, 9.5 이하, 9.0 이하, 8.5 이하, 8.0 이하, 7.5 이하, 7.0 이하, 6.5 이하, 6.0 이하, 5.5 이하, 5.0 이하, 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 또는 2.0 이하)이다.

[0113] 본원에 제공된 조성물에 포함된 로진 에스테르는 낮은 PAN가를 가질 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 PAN가가 ASTM D5974-00(2010)에 기술된 방법에 따라 측정했을 때 25.0 이하(예컨대, 23 이하, 22 이하, 21.5 이하, 20.0 이하, 19.5 이하, 19.0 이하, 18.5 이하, 18.0 이하, 17.5 이하, 17.0 이하, 16.5 이하, 16.0 이하, 15.5 이하, 15.0 이하, 14.5 이하, 14.0 이하, 13.5 이하, 13.0 이하, 12.5 이하, 12.0 이하, 11.5 이하, 11.0 이하, 10.0 이하, 9.5 이하, 9.0 이하, 8.5 이하, 8.0 이하, 7.5 이하, 7.0 이하, 6.5 이하, 6.0 이하, 5.5 이하, 5.0 이하, 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 또는 1.0 이하)일 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 PAN가가 ASTM D5974-00(2010)에 기술된 방법에

따라 측정했을 때 25 이하, 또는 22.0과 8.0 사이(예컨대, 21.0과 8.0 사이, 20.0과 8.0 사이, 19.5와 8.0 사이, 19.0과 8.0 사이, 18.5와 8.0 사이, 18.0과 8.0 사이, 17.5와 8.0 사이, 17.0과 8.0 사이, 16.5와 8.0 사이, 16.0과 8.0 사이, 15.5와 8.0 사이, 15.0과 8.0 사이, 14.5와 8.0 사이, 14.0과 8.0 사이, 13.5와 8.0 사이, 13.0과 8.0 사이, 12.5와 8.0 사이, 12.0과 8.0 사이, 11.5와 8.0 사이, 11.0과 8.0 사이, 10.5와 8.0 사이, 10.0과 8.0 사이, 9.5와 8.0 사이, 9와 8.0 사이, 또는 8.5와 8.0 사이)일 수 있다. 특정 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 로진 에스테르의 중량을 기준으로 60중량% 이하의 에스테르화된 데하이드로아비에트산 및 에스테르화된 디하이드로아비에트산(예컨대, 55 중량% 이하, 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하 또는 35 중량% 이하, 또는 30 중량% 이하, 또는 25 중량% 이하, 또는 20 중량% 이하)을 포함한다. 본원에서 디하이드로아비에트산이란 용어는 디하이드로아비에트산 이성질체 전체를 의미한다. 본원에 제공된 조성물에 포함되는 로진 에스테르는 낮은 하이드록실가(예컨대, 7, 6 또는 5 이하의 하이드록실가)를 보유할 수 있다. 이러한 경우에, 로진 에스테르의 하이드록실가는 로진 에스테르의 산가 및/또는 로진 에스테르의 PAN가와 무관하게 낮을 수 있다. 따라서, 로진 에스테르의 산가 및 로진 에스테르의 PAN가는 독립적으로 상기 정의된 바와 같이 낮거나 또는 그 이상일 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 본원에 제공된 조성물에 포함되는 로진 에스테르는 10 이하의 낮은 하이드록실가(예컨대, 7, 6, 5 이하의 하이드록실가) 및 15 이하의 산가(예컨대, 10, 9, 8 이하의 산가 또는 5 이하의 산가)를 보유할 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 본원에 제공된 조성물에 포함되는 로진 에스테르는 10 이하의 낮은 하이드록실가(예컨대, 7, 6, 5 이하의 하이드록실가)를 보유할 수 있고, 로진 에스테르의 하이드록실가 및 로진 에스테르의 산가의 합계는 18 이하(예컨대, 15 이하, 10 이하, 7 이하 또는 5 이하)일 수 있다.

[0114] 몇몇 양태들에 따르면, 본원에 제공되는 조성물에 포함되는 로진 에스테르는 낮은 산가 15 이하(예컨대 10 이하의 산가)와 함께 7 이하의 낮은 하이드록실가(예컨대, 6 또는 5 이하의 하이드록실가)를 보유한다. 몇몇 양태들에 따르면, 조성물은 25 이하의 PAN가(예컨대, 22.0 내지 8.0 사이의 PAN가)와 함께 10 이하의 낮은 하이드록실가(예컨대, 7, 6, 5 이하의 하이드록실가)를 가진 로진 에스테르를 포함한다. 특정 양태들에 따르면, 조성물은 10 이하의 낮은 하이드록실가(예컨대, 7, 6, 5 이하의 하이드록실가), 12 이하의 낮은 산가(예컨대, 10 이하의 산가), 및 25 이하의 PAN가(예컨대, 23.0과 8.0 사이의 PAN가, 또는 15.0과 10.0 사이의 PAN가)를 보유하는 로진 에스테르를 포함한다. 몇몇 양태들에 따르면, 본원에 제공된 조성물에 포함되는 로진 에스테르의 산가와 하이드록실가의 합계는 15, 12, 10 이하(예컨대, 7 이하, 또는 5 이하)일 수 있다.

[0115] 한 양태에 따르면, 로진 에스테르는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로 70 중량% 이하의 에스테르화된 데하이드로아비에트산 및 에스테르화된 디하이드로아비에트산을 포함할 수 있다(예컨대, 65 중량% 이하의 에스테르화된 데하이드로아비에트산 및 에스테르화된 디하이드로아비에트산, 60 중량% 이하의 에스테르화된 데하이드로아비에트산 및 에스테르화된 디하이드로아비에트산, 50 중량% 이하의 에스테르화된 데하이드로아비에트산 및 에스테르화된 디하이드로아비에트산, 45 중량% 이하의 에스테르화된 데하이드로아비에트산 및 에스테르화된 디하이드로아비에트산, 40 중량% 이하의 에스테르화된 데하이드로아비에트산 및 에스테르화된 디하이드로아비에트산, 35 중량% 이하의 에스테르화된 데하이드로아비에트산 및 에스테르화된 디하이드로아비에트산, 또는 30 중량% 이하의 에스테르화된 데하이드로아비에트산 및 에스테르화된 디하이드로아비에트산).

[0116] 본 발명의 한 양태에 따르면, 로진 에스테르는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로 0 초과, 40 중량% 이하의 에스테르화된 데하이드로아비에트산을 포함하거나, 또는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로 35 중량% 이하, 또는 30 중량% 이하, 또는 25 중량% 이하, 또는 20 중량% 이하, 또는 15 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하의 에스테르화된 데하이드로아비에트산을 포함할 수 있다.

[0117] 다른 양태에 따르면, 본 발명의 조성물은 로진 에스테르의 중량을 기준으로, 45 중량% 이하, 또는 40 중량%, 39 중량%, 38 중량%, 37 중량%, 36 중량%, 35 중량%, 34 중량%, 33 중량%, 32 중량%, 31 중량%, 30 중량%, 29 중량%, 28 중량%, 27 중량%, 26 중량%, 25 중량%, 24 중량%, 23 중량%, 22 중량%, 21 중량%, 20 중량% 이하(또는 1 내지 45%, 5 내지 40%, 또는 10 내지 35%)의 양으로 에스테르화된 데하이드로아비에트산을 포함하고 PAN가가 7 또는 8 내지 25 사이, 또는 8.5 내지 25 사이, 9 내지 25 사이, 또는 9.5 내지 25 사이, 또는 10 내지 25 사이인 로진 에스테르를 포함한다.

[0118] 다른 양태에 따르면, 본 발명은 에스테르화된 데하이드로아비에트산을 본원에 언급된 양으로 포함하고, PAN가가 본원에 언급된 바와 같고, PAN가에 대한 에스테르화된 데하이드로아비에트산의 양의 비(즉, 에스테르화된 데하이드로아비에트산의 양을 PAN가로 나눈 것)가 5.0 미만, 4.9, 4.8, 4.7, 4.6, 4.5, 4.4, 4.3, 4.2, 4.1, 4.0, 3.9, 3.8, 3.7, 3.6, 3.5, 3.4, 3.3, 3.2, 3.1, 3.0, 2.9, 2.8, 2.7, 2.6, 2.5, 2.4, 2.3, 2.2, 2.1, 2.0 이하이고; 또는 PAN가에 대한 에스테르화된 데하이드로아비에트산의 양의 비가 0.1 내지 5.0, 또는 0.2 내지 4.9,

또는 0.3 내지 4.8, 또는 0.4 내지 4.7, 또는 0.5 내지 4.6, 또는 0.6 내지 4.5, 또는 0.7 내지 4.4, 또는 0.8 내지 4.3, 또는 0.9 내지 4.2, 또는 1.0 내지 4.1, 또는 1.1 내지 4.0, 또는 1.2 내지 3.9, 또는 1.3 내지 3.8, 또는 1.4 내지 3.7, 또는 1.5 내지 3.6, 또는 1.6 내지 3.5, 또는 1.7 내지 3.4, 또는 1.8 내지 3.3, 또는 1.9 내지 3.2, 또는 2.0 내지 3.1, 또는 2.1 내지 3.0 등의 범위일 수 있다.

[0119] 한 양태에 따르면, 로진 에스테르는 로진 에스테르의 중량을 기준으로 0 초과 10 중량% 이하, 또는 9중량% 이하, 또는 8 중량% 이하, 또는 7 중량% 이하, 또는 6 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하의 테트라하이드로아비에트산 함량을 포함할 수 있다.

[0120] 다른 양태에 따르면, 본원에 제공된 조성물에 포함되는 로진 에스테르는 낮은 순수 가드너 색을 보유할 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 ASTM D1544-04(2010)에 기술된 방법에 따라 측정했을 때 순수 가드너 색이 10.0 이하(예컨대, 9.5 이하, 9.0 이하, 8.5 이하, 8.0 이하, 7.5 이하, 7.0 이하, 6.5 이하, 6.0 이하, 5.5 이하, 5.0 이하, 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 1.0 이하)이다.

[0121] 특정 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 다가 알코올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 글리세롤, 디글리세롤, 폴리글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 만니톨 및 이의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 다가 알코올에서 유래된다.

[0122] 다른 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 중량평균분자량(M_w)이 ASTM D5296-05에 기술된 바와 같은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정했을 때 적어도 1700 g/mol(예컨대, 적어도 1800g/mol, 적어도 1900g/mol, 적어도 2000g/mol, 적어도 2100g/mol, 적어도 2200g/mol, 적어도 2300g/mol, 적어도 2400g/mol, 적어도 2500g/mol, 적어도 2600g/mol, 적어도 2700g/mol, 적어도 2800g/mol, 적어도 2900g/mol, 적어도 3000g/mol, 적어도 3100g/mol, 적어도 3200g/mol, 적어도 3300g/mol, 적어도 3400g/mol, 적어도 3500g/mol, 적어도 3600g/mol, 적어도 3700g/mol, 적어도 3800g/mol, 적어도 3900g/mol)일 수 있다. 로진 에스테르는 중량평균분자량이 4000g/mol 이하(예컨대 3900g/mol 이하, 3800g/mol 이하, 3700g/mol 이하, 3600g/mol 이하, 3500g/mol 이하, 3400g/mol 이하, 3300g/mol 이하, 3200g/mol 이하, 3100g/mol 이하, 3000g/mol 이하, 2900g/mol 이하, 2800g/mol 이하, 2700g/mol 이하, 2600g/mol 이하, 2500g/mol 이하, 2400g/mol 이하, 2300g/mol 이하, 2200g/mol 이하, 2100g/mol 이하, 2000g/mol 이하, 1900g/mol 이하, 1800g/mol 이하)일 수 있다.

[0123] 추가 양태에 따르면, 로진 에스테르는 중량평균분자량이 상기 임의의 최솟값부터 상기 임의의 최댓값의 범위일 수 있다. 예를 들면, 로진 에스테르는 중량평균분자량이 1700g/mol 내지 4000g/mol(예컨대, 2000g/mol 내지 3500g/mol, 또는 2100g/mol 내지 3300g/mol)일 수 있다.

[0124] 특히 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 제3 모멘트 또는 제3 파워 평균분자량(M_z)이 ASTM D5296-05에 기술된 바와 같은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정했을 때, 적어도 2500g/mol(예컨대, 적어도 2600g/mol, 적어도 3000g/mol, 적어도 3400g/mol, 적어도 3800g/mol, 적어도 4200g/mol, 적어도 4600g/mol, 적어도 5000g/mol, 적어도 5400g/mol, 적어도 5800g/mol, 적어도 6200g/mol, 적어도 6600g/mol, 적어도 7000g/mol, 적어도 7400g/mol, 적어도 7800g/mol, 적어도 8200g/mol, 적어도 8600g/mol, 적어도 9000g/mol, 적어도 9400g/mol, 적어도 9800g/mol, 적어도 10200g/mol, 적어도 10600g/mol, 적어도 11000g/mol, 적어도 11400g/mol, 적어도 11800g/mol)일 수 있다. 로진 에스테르는 제3 모멘트 또는 제3 파워 평균분자량(M_z)이 12000g/mol 이하(예컨대, 11800g/mol 이하, 11400g/mol 이하, 11000g/mol 이하, 10600g/mol 이하, 10200g/mol 이하, 9800g/mol 이하, 또는 9400g/mol 이하, 9000g/mol 이하, 8600g/mol 이하, 8200g/mol 이하, 7800g/mol 이하, 7400g/mol 이하, 7000g/mol 이하, 6600g/mol 이하, 6200g/mol 이하, 5800g/mol 이하, 5400g/mol 이하, 5000g/mol 이하, 4600g/mol 이하, 4200g/mol 이하, 3800g/mol 이하, 3400g/mol 이하, 3000g/mol 이하, 2600g/mol 이하)일 수 있다.

[0125] 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 상기 임의의 최솟값부터 상기 임의의 최댓값 범위의 제3 모멘트 또는 제3 파워 분자량(M_z)을 보유할 수 있다. 예를 들면, 로진 에스테르는 중량평균분자량이 2500g/mol 내지 12000g/mol(예컨대, 3000g/mol 내지 8000g/mol, 또는 3500g/mol 내지 7000g/mol)일 수 있다.

[0126] 한 양태에 따르면, 로진 에스테르는 ASTM D5296-05에 기술된 바와 같은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정했을 때 수평균분자량(M_n)이 적어도 1100g/mol(예컨대, 적어도 1150g/mol, 적어도 1200g/mol, 적어도 1250g/mol,

적어도 1300g/mol, 적어도 1350g/mol, 적어도 1400g/mol, 적어도 1450g/mol, 적어도 1500g/mol, 적어도 1600g/mol, 적어도 1600g/mol, 적어도 1650g/mol, 적어도 1700g/mol, 적어도 1750g/mol, 적어도 1800g/mol, 적어도 1850g/mol, 적어도 1900g/mol, 적어도 1950g/mol)일 수 있다. 로진 에스테르는 수평균분자량이 2000g/mol 이하(예컨대, 1950g/mol 이하, 1900g/mol 이하, 1850g/mol 이하, 1800g/mol 이하, 1750g/mol 이하, 1700g/mol 이하, 1650g/mol 이하, 1600g/mol 이하, 1550g/mol 이하, 1500g/mol 이하, 1450g/mol 이하, 1400g/mol 이하, 1350g/mol 이하, 1300g/mol 이하, 1250g/mol 이하, 1200g/mol 이하, 1150g/mol 이하)일 수 있다.

[0127] 다른 양태에 따르면, 로진 에스테르는 수평균분자량(M_n)이 상기 임의의 최솟값부터 상기 임의의 최댓값까지의 범위일 수 있다. 예를 들면, 로진 에스테르는 수평균분자량(M_n)이 1100g/mol 내지 2000g/mol(예컨대, 1400g/mol 내지 1800g/mol, 또는 1450g/mol 내지 1700g/mol)일 수 있다.

[0128] 로진 에스테르는 조성물의 원하는 성질에 따라 다양한 양으로 조성물에 존재할 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 조성물의 적어도 5중량%(예컨대, 조성물의 적어도 10중량%, 조성물의 적어도 15중량%, 조성물의 적어도 20중량%, 조성물의 적어도 25중량%, 조성물의 적어도 30중량%, 조성물의 적어도 35중량%, 조성물의 적어도 40중량%, 조성물의 적어도 45중량%, 조성물의 적어도 50중량%, 또는 조성물의 적어도 55중량%)를 구성한다. 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 조성물의 60중량% 이하(예컨대, 55중량% 이하, 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하)를 구성할 수 있다. 로진 에스테르는 상기 임의의 최솟값부터 상기 임의의 최댓값까지의 양으로 조성물에 존재할 수 있다.

[0129] 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 1종 초파의 로진 에스테르를 포함한다. 예를 들면, 로진 에스테르는 동종의 로진과 2종의 다른 알코올 및 하나의 디카르복실산에서 유래되는 2종 로진 에스테르의 혼합물(예컨대, 톨유 로진과 아디프산의 펜타에리스리톨 에스테르, 및 톨유 로진과 아디프산의 글리세롤 에스테르), 동일한 알코올과 2종의 다른 로진 및 2종의 디카르복실산에서 유래되는 2종의 로진 에스테르의 혼합물(예컨대, 톤유 로진과 아디프산의 펜타에리스리톨 에스테르 및 겸 로진과 1,4-사이클로헥산 디카르복실산의 펜타에리스리톨 에스테르), 또는 2종의 다른 알코올 및 2종의 다른 로진 및 하나의 디카르복실산에서 유래되는 2종의 로진 에스테르의 혼합물(예컨대, 톤유 로진과 석신산의 펜타에리스리톨 에스테르 및 겸 로진과 석신산의 글리세롤 에스테르)을 포함할 수 있다.

[0130] 몇몇 경우에, 조성물은 접착제 포뮬레이션(예컨대, 핫멜트 접착제 포뮬레이션), 잉크 포뮬레이션, 코팅 포뮬레이션, 고무 포뮬레이션, 실란트 포뮬레이션, 아스팔트 포뮬레이션 또는 도로 표식 비투멘계 포뮬레이션, 또는 포장 표식 포뮬레이션(예컨대, 열가소성 포장도로 표식 포뮬레이션)일 수 있다. 로진 에스테르 수지는 이러한 조성물들에 조성물의 중량을 기준으로 1 내지 40중량%(예컨대, 2 내지 35중량%, 5 내지 30중량%, 7 내지 25중량%, 또는 10 내지 20중량%)의 양으로 존재할 수 있다.

[0131] 몇몇 양태들에 따르면, 본 발명은 고무 중합체(예컨대, 스티렌과 이소프렌 및 부타디엔 중 하나 이상에서 유래되는 공중합체), 충전제, 및 본원에 기술된 로진 에스테르 수지를 포함하는 타이어 트레드(tread) 조성물을 포함할 수 있다. 고무 중합체는 고무 포뮬레이션의 원하는 최종 용도에 따라 임의의 적당한 고무 중합체 또는 고무 중합체의 조합(예컨대, 천연 고무 및 이의 다양한 원료 형태 및 재정제된 형태 뿐만 아니라 다양한 합성 고무 중합체 및 이의 임의의 조합)일 수 있다. 대표적인 합성 고무 중합체는 부타디엔 및 이의 동족체 및 유도체, 예컨대 메틸부타디엔, 디메틸부타디엔 및 펜타디엔의 단독중합 산물, 뿐만 아니라, 예컨대 부타디엔 또는 이의 동족체 또는 유도체와 다른 불포화 단량체로부터 형성되는 것과 같은 공중합체일 수 있다. 불포화 단량체 중에는 아세틸렌, 예컨대 비닐 아세틸렌; 올레핀, 예컨대 이소프렌과 공중합하여 부틸 고무를 형성하는 이소부틸렌; 비닐 화합물, 예컨대 아크릴산, 아크릴로니트릴(부타디엔과 중합하여 NBR을 형성함), 메타크릴산 및 스티렌(스티렌은 부타디엔과 중합하여 SBR을 형성한다), 뿐만 아니라 비닐 에스테르 및 다양한 불포화 알데하이드, 케톤 및 에테르, 예컨대 아크릴레이, 메틸 이소프로페닐 케톤 및 비닐에틸 에테르가 있다. 합성 고무의 구체적인 예로는 네오프렌(폴리클로로프렌), 폴리부타디엔(예컨대, 시스-1,4-폴리부타디엔), 폴리이소프렌(예컨대, 시스-1,4-폴리이소프렌), 부틸 고무, 할로부틸 고무, 예컨대 클로로부틸 고무 또는 브로모부틸 고무, 스티렌/이소프렌/부타디엔 고무, 1,3-부타디엔 또는 이소프렌과 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트와 같은 단량체와의 공중합체, 뿐만 아니라 에틸렌/프로필렌/디엔 단량체(EPDM)로도 알려진 에틸렌/프로필렌 삼원중합체, 특히 에틸렌/프로필렌/디사이클로펜타디엔 삼원중합체를 포함한다. 사용될 수 있는 고무의 추가 예로는 알록시-실릴 말단 작용기화된 용액 중합된 중합체(SBR, PBR, IBR 및 SIBR), 규소-결합형 및 주석-결합형 성상 분지형 중

합체를 포함한다. 물론 임의의 고무는 말단 변형될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이러한 말단 변형 기는 예컨대 카르복시 기, 아미노 기, 하이드록실 기, 알콕시 기 또는 실란을 기(-SiOH)일 수 있다. 한편, 고무는 고무 사슬 내부에 변형 기를 포함할 수 있다. 이러한 변형 기는 예컨대, 에폭시 기 또는 케톤 기일 수 있다. 이러한 임의의 고무는 단일 형태 또는 임의의 블렌딩된 형태로 사용될 수 있다. 특정 양태에 따르면, 고무 포뮬레이션은 하나 이상의 디엔 고무 또는 비-디엔 중합체를 포함할 수 있다. 경우에 따라, 포뮬레이션은 추가로 임의의 적당한 첨가제 및 충전제를 필요한 경우에 따라 포함할 수 있다. 따라서, 고무 포뮬레이션과 가황제, 가황 촉진제, 산화방지제, 가소제, 커플링제, 강화제, 점도부여제, 착색제, 연화제, 충전제 등을 포함하는 타이어 고무 조성물에 일반적으로 사용되는 다양한 첨가제를 블렌딩하는 것이 가능하다.

[0132] 로진 에스테르 수지는 타이어 트레드 조성물에 고무 중합체 100 중량부를 기준으로 1 내지 80 중량부(예컨대, 2 내지 75 중량부, 5 내지 70 중량부, 35 내지 75 중량부, 또는 55 내지 75 중량부)의 양으로 존재할 수 있다.

[0133] 특정 양태들에 따르면, 조성물은 핫멜트 접착제이다. 이러한 양태들에서, 로진 에스테르는 통상의 핫멜트 접착제 포뮬레이션에서 접착제 성분 전부 또는 일부로서 작용할 수 있다. 에틸렌과 비닐 알카노에이트(예컨대, 비닐 아세테이트)에서 유래된 공중합체 또는 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르(예, n-부틸 아크릴레이트)에서 유래된 공중합체, 로진 에스테르 및 하나 이상의 추가 성분들은 특정 용도에 필요한 특성을 가진 핫멜트 접착제를 제공하기에 효과적인 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 에틸렌과 비닐 알카노에이트(예컨대, 비닐 아세테이트)에서 유래되는 공중합체 또는 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르(예, n-부틸 아크릴레이트)에서 유래되는 공중합체는 핫멜트 접착제 조성물의 10중량% 내지 70중량%(예컨대, 핫멜트 접착제 조성물의 20중량% 내지 60중량%, 핫멜트 접착제 조성물의 25중량% 내지 50중량%, 또는 핫멜트 접착제 조성물의 30중량% 내지 40중량%)일 수 있다. 로진 에스테르는 핫멜트 접착제 조성물의 1중량% 내지 60중량%(예컨대, 핫멜트 접착제 조성물의 10중량% 또는 25중량% 내지 45중량%, 또는 핫멜트 접착제 조성물의 30중량% 내지 40중량%)일 수 있다.

[0134] 핫멜트 접착제는 추가로 하나 이상의 추가 성분, 예컨대 추가 접착제, 왁스, 안정제(예컨대, 산화방지제 및 UV 안정제), 가소제(예, 벤조에이트 및 프탈레이트 및 이의 유사물), 파라핀 오일, 나프텐 오일, 식물성 오일 및 이의 유사물 및 혼합물과 같은 오일, 핵화제, 형광 발광제, 안료 염료, 글리터(glitter), 살생물제, 난연제, 대전방지제, 슬립제, 블로킹방지제, 윤활제, 강자성 입자, 흡습성 수분 유지 물질, 전기 전도성 입자, 주형제 및 충전제를 포함할 수 있다. 몇몇 양태에 따르면, 핫멜트 접착제는 추가로 왁스 또는 1종 초파의 왁스를 포함한다. US 8,921,464(Liu)는 핫멜트 접착제에 적용될 수 있는 왁스 성분에 대해 설명한다. 이러한 왁스로는 석유계 왁스, 합성 왁스 및 천연 발생 왁스, 예컨대 식물 왁스 및 동물 왁스를 포함한다. 왁스는 파라핀계 왁스, 미세결정질 왁스, 고밀도 저 분자량 왁스, 덜 정제된 왁스, 날카로운 용접을 유도하는 고도로 정제된 왁스 및 저 용접 퍼셔-트롭쉬 왁스 및 산화된 퍼셔-트롭쉬 왁스를 포함하는 합성 퍼셔-트롭쉬 왁스를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 왁스의 예는 Sasolwax® C80 및 Sasolwax® 6805이다. 예시적인 합성 왁스는 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스 및 하이드록실 스테아르아미드 왁스 및 지방 아미드 왁스와 같은 작용기화된 왁스를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 왁스는 조성물의 총 중량을 기준으로, 핫멜트 접착제 조성물의 5 중량% 내지 60 중량%(예를 들어, 핫멜트 접착제 조성물의 20 중량% 내지 30 중량%)일 수 있다. 충전제는 비용 절감, 벌크 추가, 응집 강도 향상 및 특성 변경에 사용될 수 있다. 충전제의 예로는 탄산칼슘, 황산바륨, 탈크, 실리카, 카본블랙, 점토가 있다. 주형제는 Liu 등의 미국 특허 8,921,464 B2에 기재되어 있으며, 이는 본원에 전문이 참고로 인용된다.

[0135] 핫멜트 접착제에 포함될 수 있는 추가 접착제 또는 수지의 예는 임의의 융화성 수지 또는 이들의 혼합물이다. 그 예로는 테르펜 폐놀계수지, 수소화 테르펜 폐놀계수지와 같은 알킬 폐놀계수지, 스티렌 및 치환된 스티렌계 수지와 같은 방향족 탄화수소 수지, C9 수지, C5/C9 지방족 및/또는 방향족 수지 및 스티렌화된 테르펜계 수지, 지방족 및 고리지방족 탄화수소 수지 및 폴리테르펜계 수지, 변형된 테르펜, 수소화된 테르펜, 방향족 변형된 고리지방족 탄화수소 수지, 폴리사이클로펜타디엔 수지, 수소화된 폴리사이클로펜타디엔 수지, 방향족 변형된 수소화된 폴리사이클로펜타디엔 수지, 로진, 수소화된 로진, 및 다음과 같은 단량체들 중 하나 이상을 포함하는 조성물의 양이온 중합에서 수득되는 수지: C5 디올레핀, C5 올레핀, C6 올레핀, C9 비닐방향족 환형 및 비환형 테르펜, 디사이클로펜타디엔의 열적 중합에 의해 수득되는 수지, 및 사이클로펜타디엔 및/또는 메틸사이클로펜타디엔의 이량체 또는 올리고머와 경우에 따라 비닐 방향족과의 열적 중합에 의해 수득되는 수지, 및 유사한 화학적 구조를 가진 수지이다.

[0136] 한 양태에 따르면, 비교적 소량의 알킬폐놀계 접착제는 접착제의 고온 성능을 향상시키기 위해 조성물에 첨가될

수 있다.

[0137] 몇몇 양태들에 따르면, 조성물은 핫멜트 접착제이고 에틸렌과 비닐 알카노에이트에서 유래되는 공중합체는 비닐 아세테이트에서 유래되는 공중합체이다. 특정 양태들에 따르면, 에틸렌과 비닐 아세테이트에서 유래되는 공중합체는 EVA이다. 특정 양태들에 따르면, EVA는 EVA를 형성하기 위해 중합되는 모든 단량체들의 총 중량을 기준으로 10중량% 내지 40중량% 비닐 아세테이트(예컨대, 17중량% 내지 34중량% 비닐 아세테이트)에서 유래될 수 있다.

[0138] 몇몇 양태들에 따르면, 에틸렌과 비닐 아세테이트에서 유래되는 공중합체는 EVA이고 MI 값이 400g/10min 이상 또는 MI 값이 750g/10min 이상, 또는 MI 값이 900g/10min 이상이다.

[0139] 몇몇 양태들에 따르면, 에틸렌과 부틸아크릴레이트로부터 유래되는 공중합체는 EnBA이고 MI 값이 400g/10min 이상, 또는 750g/10min 이상, 또는 900g/10min 이상이다.

[0140] 특정 양태들에 따르면, 조성물은 열가소성 도로 표식 포뮬레이션이다. 열가소성 도로 표식 포뮬레이션은 열가소성 도로 표식 포뮬레이션의 총 중량을 기준으로 5중량% 내지 25중량%의 로진 에스테르(예컨대, 열가소성 도로 표식 포뮬레이션의 10중량 내지 20중량%)를 포함할 수 있다. 열가소성 도로 표식 포뮬레이션은 추가로 에틸렌과 비닐 아세테이트 같은 비닐 알카노에이트에서 유래되는 공중합체(예컨대, 에틸렌과 비닐 아세테이트 같은 비닐 알카노에이트에서 유래되는 공중합체 10% 이하, 에틸렌과 비닐 아세테이트 같은 비닐 알카노에이트에서 유래되는 공중합체 5% 이하, 또는 에틸렌과 비닐 아세테이트 같은 비닐 알카노에이트에서 유래되는 공중합체, 예컨대 EVA 0.1중량% 내지 1.5중량%), 안료(예컨대, 이산화티탄 1중량% 내지 10중량%), 및 유리 비드(예컨대, 30중량% 내지 40중량%), 및 충전제(예컨대, 100중량%까지 조성물의 잔여량을 채울 수 있는 탄산칼슘)를 포함할 수 있다. 열가소성 도로 표식 포뮬레이션은 추가로 오일(예, 1중량% 내지 5중량% 광유), 왁스(예, 1중량% 내지 5중량% 파라핀계 왁스 또는 합성 피셔-트롭쉬 왁스), 안정제(예, 0.1중량% 내지 0.5중량% 스테아르산), 및 경우에 따라 에틸렌 및 비닐알카노에이트에서 유래되는 공중합체 외에 다른 중합체, 공중합체, 삼원중합체 및 접목된 중합체 및/또는 본원에 기술된 바와 같은 로진 에스테르 블렌드 외에 다른 결합제를 포함할 수 있다.

[0141] 상기 논의된 바와 같이, 특정 성질(예컨대, 낮은 하이드록실가, 낮은 산가, 비교적 낮은 PAN가, 또는 이의 조합)을 가진 로진 에스테르를 에틸렌 및 비닐 아세테이트 같은 비닐 알카노에이트에서 유래되는 공중합체에 혼입시킴으로써, 또는 에틸렌 및 n-부틸 아크릴레이트 같은 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체에서 유래되는 저분자량 공중합체와 혼합함으로써, 조성물은 승온에서 에이징(열 에이징), 예컨대 100°C 이상의 온도에서 에이징 시 향상된 점도 안정성 및 융화성을 나타낼 수 있다. 열 에이징 시, 본원에 제공된 조성물의 점도 안정성은 ASTM D4499-07에 기술된 방법 및 이의 변법에 따라 측정할 수 있다. 라운드 로빈(Round robin) 시험은 열안정성에 대한 ASTM D4499-07 표준 시험 방법이 EVA 공중합체를 기반으로 하는 접착제의 점도 안정성을 비롯한 열 안정성을 시험하는데 매우 적합하다는 것을 보여주었다. 열 에이징 시에 본원에 제공된 조성물의 점도 안정성은 ASTM D4499-07에 기술된 방법 및 이의 변법에 따라 측정할 수 있다.

[0142] 몇몇 양태들에 따르면, 조성물은 이하에 기술되는 변형된 ASTM D4499-07 방법을 사용하여 분석했을 때 177°C에서 96시간 동안 항온처리 시, 20% 미만의 점도 변화를 나타낸다(예컨대, 18% 미만의 점도 변화, 16% 미만의 점도 변화, 14% 미만의 점도 변화, 12% 미만의 점도 변화, 10% 미만의 점도 변화, 8% 미만의 점도 변화, 6% 미만의 점도 변화, 4% 미만의 점도 변화 또는 2% 미만의 점도 변화). 특정한 경우에, 조성물은 예컨대, 핫멜트 접착제에 EVATHANE® 28-800 및 LOTRYL® 35BA320의 공중합체 블렌드를 적용하여 평행판 리오미터(Anton Paar-Physica MCR101, PP25)를 사용하여 측정했을 때, 145°C에서 약 1.7 Pa · s의 초기 점도를 나타내거나, 또는 조성물은 핫멜트 접착제 중의 공중합체로서 EVATHANE® 28-800을 사용할 때 145°C에서 약 1.5 Pa · s의 초기 점도를 나타낸다.

[0143] 특정한 성질(예컨대, 낮은 하이드록실가, 낮은 산가, 비교적 낮은 PAN가, 또는 이의 조합)을 가진 로진 에스테르를 비닐 아세테이트 같은 비닐 알카노에이트 유래의 저분자량 중합체에 혼입하거나, 또는 n-부틸 아크릴레이트 같은 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체와 에틸렌으로부터 유래되는 공중합체와 혼합함으로써, 조성물은 열 에이징 시 향상된 색 안정성을 나타낼 수 있다.

[0144] 추가 양태들에 따르면, 본 발명의 조성물은 또한 향상된 열적 색 안정성을 나타낼 수 있고, 시간 경과 시 적은 탈색을 나타내어 연장된 저장수명을 나타낼 수 있다. 열적 색 안정성 및 저장수명은 라디칼 형성 성형과 관련이 있는 것이다. J.Minn에 의해, 라디칼 형성 속도가 산화적 안정성 정도와 관련이 있다는 것은 보고된 바 있다. 산화적 안정성은 문헌[J.Minn, Determination of oxidative stability of rosin products by high pressure

differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta* 1985, 91, pages 87-94, 전문이 참고 인용됨]에 공개된 바와 같은 절차에 따라 측정할 수 있다. 시차주사열량측정법(DSC)은 로진 에스테르와 같은 물질의 열-산화 성능을 예측하고 이의 산화적 안정성에 의거하여 물질의 등급을 매기고 분류하는데 사용될 수 있다. 산화유도시간(OIT)은 DSC에서 수행된 표준 시험이다. 등온 조건에서 용융과 분해 개시 사이의 시간을 측정한다. 샘플은 일반적으로 질소 대기하에 가열한다. 그 다음, 샘플 셀에 산소를 도입하고, DSC 추적에서 흡열 공정의 개시 또는 높이로 확인되는 것처럼, 분해 개시 전의 시간 길이, 또는 분해 최대 수준까지의 시간을 측정한다.

[0145] 몇몇 양태들에 따르면, 조성물은 ASTM D1544-04(2010)에 기술된 방법에 따라 측정된 가드너 색이 177°C에서 96시간 동안 항온처리 후 14.0 이하(예컨대, 13.0 이하, 12.5 이하, 12.0 이하, 11.5 이하, 11.0 이하, 10.5 이하, 10.0 이하, 9.5 이하, 9.0 이하, 8.5 이하, 8.0 이하, 7.5 이하, 7.0 이하, 6.5 이하, 6.0 이하, 5.5 이하, 5.0 이하, 4.5 이하 또는 4.0 이하)인 것이다.

[0146] 조성물은 경우에 따라 낮은 황 함량을 보유할 수 있다. 황 함량은 ASTM D5453-05에 기술된 표준 방법을 사용하여 ANTEK® 9000 황 분석기로 측정할 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 조성물은 700ppm 미만의 황(예컨대, 650ppm 미만의 황, 600ppm 미만의 황, 550ppm 미만의 황, 500ppm 미만의 황, 450ppm 미만의 황, 400ppm 미만의 황, 350ppm 미만의 황, 300ppm 미만의 황, 250ppm 미만의 황, 200ppm 미만의 황, 150ppm 미만의 황, 100ppm 미만의 황, 50ppm 미만의 황, 20ppm 미만의 황 또는 10ppm 미만의 황)을 포함한다.

[0147] 로진 에스테르는 경우에 따라 낮은 황 함량을 보유할 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르는 1000ppm 미만의 황(예, 900ppm 미만의 황, 800ppm 미만의 황, 700ppm 미만의 황, 600ppm 미만의 황, 500ppm 미만의 황, 400ppm 미만의 황, 300ppm 미만의 황, 200ppm 미만의 황, 100ppm 미만의 황, 50ppm 미만의 황, 20ppm 미만의 황 또는 10 ppm 미만의 황)을 포함한다. 몇몇 양태들에 따르면, 로진 에스테르의 황 함량은 로진 에스테르 중의 황의 양을 감소시키기 위해 활성탄과 같은 흡착제로 로진 에스테르를 처리함으로서 감소시킬 수 있다.

[0148] 전술한 바와 같이, 특정한 성질을 가진 로진 에스테르(예컨대, 낮은 하이드록실가, 낮은 산가, 비교적 낮은 PAN 가, 특정 분자량 분포, 비교적 낮은 방향족 함량, 또는 이의 조합)를 에틸렌 및 비닐아세테이트 같은 비닐 알카노에이트 유래의 저분자량 공중합체에 혼입시키거나 또는 에틸렌 및 n-부틸 아크릴레이트 같은 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체에서 유래되는 저분자량 공중합체와 혼합함으로서, 조성물은 승온에서 에이징(열 에이징) 시에 우수한 용화성을 나타낼 수 있다. 열 에이징 시 본원에 제공된 조성물의 용화성은 본원에 기술된 방법에 따라 측정할 수 있다.

[0149] 비용화성 관련 현상은 혼합 자유 에너지(ΔG_f) 값이 0보다 클 때 일어날 가능성이 더 크다. 열역학은 상분리가 일어날 것인지를 예측할 수 있지만, 이의 시간 프레임 또는 개시를 예측할 수는 없다. 확산 속도와 같은 역학 인자는 여기서 중요한 역할을 할 수 있다. 비용화성 관련 현상은 상 분리의 형태로 나타날 수 있고, 예컨대 블렌딩된 물질 중의 한 성분으로 이루어지거나, 또는 블렌딩된 물질 중 한 성분이 농축된 소적의 형성을 나타낼 수 있다. 이러한 상분리된 물질의 소적은 경시적으로 성장할 수 있고, 어셈블리되어 궁극적으로 별도의 물질 층을 초래할 수 있다. 상 분리는 혼합 시 고유의 비용화성의 결과일 수 있지만, 경시적으로 열분해 현상에 의해 악화될 수 있다.

[0150] 비용화성 또는 상분리 현상을 평가하는 방법에는 여러 가지 방법이 알려져 있고, 그 예로는 운점 온도 측정이 있다. 여기서, 핫멜트 접착제 포뮬레이션은 서서히 냉각되고 운점 온도가 측정된다. 대안적으로, 온도 범위를 따라 핫멜트 접착제 포뮬레이션 샘플을 통과하는 광투과율을 측정할 수도 있다. 낮은 광투과율은 더 높은 비용화성을 가진 더 탁한 용액에 대한 지표일 수 있다.

[0151] 한 양태에 따르면, 본 발명은 본원에 언급된 바와 같은 M_z 값, M_w 값, 또는 M_n 값, 및 탁도 광투과율(turbidity light transmission)을 가진 로진 에스테르를 포함하며, 여기서 로진 에스테르는 탁도계측성 광투과율이 177°C에서 10시간 동안 열 에이징한 후 80°C 내지 180°C의 온도 범위 내에서 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90% 또는 95%를 초과하거나; 또는 탁도계측성 광투과율이 177°C에서 10시간 동안 열 에이징한 후 또는 177°C에서 16시간 동안 열 에이징한 후 120°C의 온도에서 60%, 65%, 70%, 80%, 85%, 90% 또는 95%를 초과하는 것이다. 이 양태에서, 로진 에스테르는 M_z 값이 2500 내지 12000 사이, 또는 3000 내지 8000 사이, 또는 4000 내지 7500 사이이거나, 또는 M_w 값이 1700 내지 4000 사이, 또는 2000 내지 3500 사이, 또는 2100 내지 3300 사이이거나; 또는 M_n 값이 1100 내지 2000 사이, 또는 1400 내지 1800 사이, 또는 1450 내지 1700 사이일 수 있다.

[0152] 한 양태에 따르면, 본 발명은 조성물의 초기 탁도계측성 광투과율이 80°C 내지 180°C의 온도 범위에서 로진에스

테르로서 SYLVALITE™ RE118을 기반으로 하는 유사 조성물보다 높은 로진 에스테르, 예컨대 탁도계측성 광투과율이 85% 초과, 88% 초과, 90% 초과, 92% 초과, 95% 초과 또는 97% 초과인 로진 에스테르를 포함한다.

[0153] 광학 현미경검사법은 상 분리 현상, 즉 시간 및/또는 온도의 함수로서 수지 소적의 형성을 가시적으로 검사하기에 매우 적합할 수 있다. 다른 현미경검사 가열 단계 장치는 승온에서 상분리 현상을 측정하는데 적용될 수 있다. 다른 현미경검사 기술도 융화성을 평가하는데 적용될 수 있다.

[0154] 동적 역학적 분석(DMA) 리올로지 비교는 접착제 포뮬레이션의 비융화성을 평가하는데 적용될 수 있다. 예를 들어, $\tan \delta$ 피크("저장 탄성률에 대한 손실 탄성률의 비")가 이러한 목적에 사용될 수 있다. 더 적은 융화성은 더 낮은 $\tan \delta$ 피크 값을 산출할 수 있고, 또는 DMA 리오그램(rheogram)에서 $\tan \delta$ 피크의 평탄화를 초래할 수 있다.

[0155] 본 발명의 접착제 조성물은 용융물 중의 성분들을 약 120°C 이상의 온도에서 균일한 블렌드가 수득될 때까지 블렌딩하여 제조할 수 있다. 다양한 블렌딩 방법이 공지되어 있고, 균일한 블렌드를 생산하는 임의의 방법이 적용될 수 있다.

[0156] Henkel(National Starch and Chemical Company)의 INSTANT-LOK® 제품 라인은 몇몇 저온 EVA 포함 핫멜트 접착제를 포함한다. Henkel(National Starch and Chemical Company)의 COOL-LOK® 상표는 몇몇 낮은 적용 온도 EVA 포함 핫멜트 접착제 및 낮은 적용 온도 EnBA 포함 핫멜트 접착제를 포함한다.

[0157] 본원에 제공된 조성물은 다양한 용도에 사용될 수 있으며, 예컨대 접착제(예, 핫멜트 접착제, 구체적으로 저온 적용 핫멜트 접착제), 잉크, 코팅, 고무, 실란트, 아스팔트 및 열가소성 도로 표식 및 포장도로 표식에 사용될 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 조성물은 예컨대 제품 어셈블리에 종이 및 포장재와 함께(예컨대, 어셈블리 및/또는 포장 동안 파골형 섬유판 박스와 판지 상자의 표면들을 접착시키기 위해, 자가접착성 라벨을 제조하기 위해, 포장에 라벨을 적용하기 위해, 또는 제본과 같은 다른 용도에, 그리고 보드지 케이스, 트레이 및 상자를 밀봉하기 위해), 부직재와 함께(예컨대, 일회용 기저귀의 제작 동안 백시트에 부직재를 접착시키기 위해), 접착제 테이프에, 의복(예컨대, 신발류의 어셈블리 또는 다중벽 전문 핸드백의 어셈블리), 전기 및 전자 접합(예컨대, 전자 장치에서 부품 또는 전선을 고정시키기 위해), 일반 목재 어셈블리(예컨대, 가구 어셈블리 또는 문 및 밀워크(mill work)의 어셈블리), 그리고 기타 산업적 어셈블리(예컨대, 전기기구의 어셈블리)에 사용되는 핫멜트 접착제이다.

[0158] 또한, 핫멜트 접착제를 포함하는 중합체 조성물을 제조하는 방법도 제공한다. 중합체 조성물을 제조하는 방법은 에틸렌과 비닐 알카노에이트에서 유래되는 저분자량 공중합체(예컨대, 비닐 아세테이트에서 유래되는 공중합체), 또는 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체, 예컨대 n-부틸 아크릴레이트에서 유래되는 저분자량 공중합체와 본원에 기술된 바와 같은 하이드록실가가 6 또는 5 이하이고 산가가 15 이하(예컨대 10 이하 또는 5 이하)인 로진 에스테르를 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 중합체 조성물을 제조하는 방법은 비닐 알카노에이트에서 유래되는 저분자량 중합체(예컨대, 비닐 아세테이트에서 유래되는 중합체), 또는 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체(예컨대 n-부틸 아크릴레이트)에서 유래되는 저분자량 공중합체와 본원에 기술된 바와 같은 하이드록실가와 산가의 합계가 18 이하(예컨대 15 이하, 10 이하, 7 이하 또는 5 이하)인 로진 에스테르를 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 중합체 조성물을 제조하는 방법은 비닐 알카노에이트에서 유래되는 저분자량 중합체(예컨대, 비닐 아세테이트에서 유래되는 중합체), 또는 에틸렌과 아크릴레이트 에스테르 또는 메타크릴레이트 에스테르 단량체(예컨대 n-부틸 아크릴레이트)에서 유래되는 공중합체와 본원에 기술된 바와 같은 하이드록실가와 산가의 합계가 10 이하(예컨대, 7 이하, 또는 5 이하)인 로진 에스테르를 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 방법들은 하나 이상의 추가 성분을 조성물에 첨가하는 단계를 포함할 수 있고, 한 성분 클래스 중에서 선택되는 여러 물질들, 예컨대 추가 접착제, 수지, 왁스, 안정제(예, 산화방지제 UV 안정제), 가소제(예컨대, 벤조에이트, 프탈레이트), 파라핀 오일, 핵화제, 형광 표백제, 안료, 염료, 글리터, 살생물제, 난연제, 대전방지제, 슬립제, 차단방지제, 윤활제, 충전제 또는 이의 조합이 사용될 수 있다. 또한, 방법들은 로진을 에스테르화하여 이후 중합체와 혼합될 수 있는 바람직한 성질(예컨대, 6 또는 5 이하의 하이드록실가, 15 이하의 산가 등)을 가진 로진 에스테르를 수득하는 단계를 포함할 수도 있다.

[0159] 본원에 제시된 바와 같이, 열 스트레스는 스트레스를 받은 결합이 파손되는 온도인 것으로 정의된다. 핫멜트 접착제의 열 스트레스 내성 또는 내열성을 측정하는 하나보다 많은 방법은 공지되어 있다. 열 스트레스 내성을 시험하는 방법은 미국 특허 8,076,407 B2(Ellis and Stolbova, 전문이 참고 인용됨)에 기술되어 있다. 대안적인 열 스트레스 측정 방법은 US 8,921,464 B2(Liu)에 기술되어 있다. 열 스트레스 내성을 측정하는 또 다른 방법은

포장 전문가 협회(IoPP)에서 발표한 바 있다[예컨대: M.J. Ambrosini, Heat stress resistance of hot-melt adhesives, pp. 166-170, September 1993 Tappi Journal, and in: IoPP Adhesion Committee, IoPP Technical Journal X(1): pp. 7-9 Winter (1992), and by the Institute of Packaging Professionals: Suggested test method for determining the heat stress resistance of hot-melt adhesives, T-3006, 본원에 전문이 참고 인용된다]. 이러한 열스트레스 시험의 결과들은 일반적으로 시험 샘플들의 대부분이 통과하는 최고 온도, 즉 5개의 복제물이 있는 경우, 4개의 샘플은 통과하고 하나의 샘플은 패손되는 온도로서 기록된다. 열 스트레스 내성 시험 재현성 결과는 상기 인용된 M.J. Ambrosini의 논문에 보고되었고, 열 스트레스 내성 시험에서 수득된 통과 온도 값에 대해 약 2.5°C의 표준편차(표준오차) 값의 추정치가 도출되었다. 신규 열 스트레스 내성 시험 방법의 변형은 표준오차 값이 수득된 통과 온도 값에 대해 2.5°C 미만의 표준오차 값을 갖는 본 발명의 일부로서 본원에 포함된다. 핫멜트 접착제 조성물의 일부로서 배합되는 본원에 제공된 조성물에 포함된 로진 에스테르는 딜스-알더 강화된 로진 에스테르 유도체 SYLVALITE™ RE 118을 기반으로 하는 유사한 핫멜트 접착제 포뮬레이션에서 수득된 성능과 유사하거나 더 높은 내열 성능을 도출할 수 있다. SYLVALITE™ RE 118계 조성물에 비해, 유사한 핫멜트 접착제 내열 성능은 전술한 시험 방법, 또는 이러한 시험 방법들을 기반으로 하는 시험 방법 중 하나에서 시험된 샘플의 대부분이 통과한 최고 온도가 4°C 넘게 차이가 나지 않고, 즉 SYLVALITE™ RE 118계 핫멜트 접착제 조성물 값보다 4°C 이하로 높고, SYLVALITE™ RE 118계 핫멜트 접착제 조성물 값보다 4°C 이하로 낮다는 것을 의미하고, 예컨대 최대 3°C 높거나, 2°C 높거나, 1°C 높고; 동일한 통과 온도를 나타내거나; SYLVALITE™ RE118보다 최대 1°C 낮거나, 2°C 낮거나 또는 최대 3°C 낮은 것이다.

[0160] 핫멜트 접착제 조성물의 일부로서 배합되는 본원에 제공된 조성물에 포함된 로진 에스테르는 로진 에스테르 SYLVALITE™ RE 110L을 기반으로 하는 유사 핫멜트 접착제 포뮬레이션에서 수득되는 바와 같은 성능과 유사하거나 더 높은 내열 성능을 도출할 수 있다. 유사 내열 성능이란, SYLVALITE™ RE 110L을 기반으로 하는 핫멜트 접착제 조성물 값보다 최대 4°C 높고, SYLVALITE™ RE 110L을 기반으로 하는 핫멜트 접착제 조성물 값보다 최대 4°C 낮다는 것을 의미하며, 예컨대 최대 3°C 높거나, 2°C 높거나, 1°C 높고; 동일한 통과 온도를 나타내거나; SYLVALITE™ RE 110L보다 최대 1°C 낮거나, 2°C 낮거나, 또는 최대 3°C 낮다는 것이다.

[0161] 핫멜트 접착제 조성물의 일부로서 배합되는 본원에 제공된 조성물에 포함되는 로진 에스테르는 로진 에스테르 SYLVALITE™ RE 105L을 기반으로 하는 유사 핫멜트 접착제 포뮬레이션에서 수득되는 성능과 유사하거나 더 높은 내열 성능을 도출할 수 있다. 유사 내열 성능이란, SYLVALITE™ RE 105L을 기반으로 하는 핫멜트 접착제 조성물 값보다 최대 4°C 높고, SYLVALITE™ RE 105L을 기반으로 하는 핫멜트 접착제 조성물 값보다 최대 4°C 낮다는 것을 의미하며, 예컨대 최대 3°C 높거나, 2°C 높거나, 1°C 높은 것이고; 동일한 통과 온도를 나타내거나; SYLVALITE™ RE 105L보다 최대 1°C 낮거나, 2°C 낮거나, 또는 최대 3°C 낮다는 것이다.

[0162] 예시적인 도로 표식 포뮬레이션은 (a) 표준 혼합기에 로진 에스테르 16부, 오일 2.8부(예컨대, 광유, 예컨대 Statoil에서 수득되는 광유), 왁스 1부(예컨대, 폴리에틸렌 왁스, 예컨대 Honeywell에서 수득되는 AC6 PE-왁스), 에틸렌 및 비닐 알카노에이트, 예컨대 비닐 아세테이트에서 유래되는 공중합체(예, 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트), 예컨대 DuPont에서 수득한 Elvax 22W) 1부, 지방산(예, 스테아르산) 0.2부, 안료 5.3부(예, 이산화티탄, 예컨대 Kronos에서 수득되는 이산화티탄), 충전제 42.4부(예컨대, 탄산칼슘), 및 반사 충전제(예, 유리비드, 예컨대 Swarco에서 수득되는 유리 비드) 37.1부를 충전하는 단계; 및 (b) 가열(예컨대, 180°C에서)하고 용융물에 기포가 형성되지 않도록 저속으로 블렌딩하는 단계에 의해 제조할 수 있다.

[0163] 예시적인 타이어 포뮬레이션은 다음과 같은 공정으로 제조할 수 있다. 제1 단계에서, 고무 SBR 및 BR을 실험실 규모의 브라벤더형 내부 혼합기(Haake Rheomix OS & Polylab OS, Thermo Scientific Mixer)에 첨가하고, 70°C, 80 rpm으로 가열한다. 0.5분 후, 고무에 실리카 50.5 phr 및 유기실란 6.7 phr을 첨가한다. 혼합물을 80RPM에서 1분 동안 혼합하고, 다시 실리카 50.5phr 및 본 발명의 로진 수지(1.3phr), 광유(TDAE) 3.7 내지 4.6 phr, 산화방지제(Vulkanox 4020 2.5 phr), 왁스 0.9 phr(Antilux 654), 산화아연 3.2phr, 및 스테아르산 2.5phr을 혼합물에 첨가한다. 이 혼합물을 80 RPM에서 1분 동안 혼합하고, 12.6phr 카본블랙 및 6.3phr 광유(TDAE)를 혼합물에 첨가한다. 이 혼합물을 추가 1.5분 동안 혼합하여 혼합물을 150°C의 온도에 도달시킨다. 그 다음, 램을 올려 세척한 후, 다시 저하시킨다. 온도가 160°C에 도달했을 때, 혼합물을 혼합기로부터 분리하고, 실온으로 냉각시켜 제1 비-생산성 고무 혼합물(단계 1 고무)을 제공한다. 제2 단계로, 단계 1 고무를 다시 혼합기에 넣고 80RPM으로 설정한다. 2분 후, 램을 올리고 저하시킨다. 온도가 160°C에 도달하면, 혼합물을 혼합기로부터 분리시키고 실온으로 냉각시켜 제2 비-생산성 고무 혼합물(단계 2 고무)을 제공한다. 제3 단계에서, 단계 2 고무를 다시 혼합기에 넣고, 로터를 50RPM으로 설정한다. 이 혼합물에 6.2 phr(Rhenogran CBS-80 2phr, Rhenogran DPG-80 2phr, 및 Rhenogran IS 60-75 2.2 phr)의 가황 패키지를 첨가한다. 온도가 105°C에 도달하면, 혼합물을

혼합기에서 분리하고, 실온으로 냉각시켜 최종 생산성 혼합물(최종 단계)을 제공한다. 최종의 생산성 혼합물은 160°C에서 15분 동안 경화시킨다.

[0164] 비제한적 예시로, 본 발명의 특정 양태들에 대한 예가 이하에 제시된다.

실시예

일반적 방법

[0167] 모든 물질은 다른 표시가 없는 한 다음과 같은 방법을 사용하여 특성화했다. 하이드록실가는 본원에 전문이 참고 인용되는 "Determination of Hydroxyl Value-Part 2: Method with Catalyst"라는 표제를 가진 DIN 53240-2의 변법(다른 용매 테트라하이드로푸란이 적용됨)에 따라 측정했다. 로진 에스테르(테트라하이드로푸란에 용해됨)은 4-디메틸아미노페리딘의 존재하에 아세트산 무수물과 반응시켰다. 잔류 아세트산 무수물은 가수분해하고, 수득되는 혼합물은 수산화칼륨 알코올성 용액(0.5M)으로 적정했다. 산가는 전문이 본원에 참고 인용되는 "Standard Test Methods for Acid Number of Naval Stores Products Including Tall Oil and Other Related Products"라는 표제의 ASTM D465-05 (2010)에 기술된 방법에 따라 측정했다. 연화점은 전문이 본원에 참고 인용되는 "Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Naval Stores by Ring-and-Ball Apparatus"라는 표제의 ASTM E28-99(2009)에 기술된 방법에 따라 측정했다. PAN가 및 데하이드로아비에트산 함량은 전문이 본원에 참고 인용되는 "Standard Test Methods for Fatty and Rosin Acids in Tall Oil Fractionation Products by Capillary Gas Chromatography"라는 표제의 ASTM D5974-00 (2010)에 기술된 방법에 따라 측정했다. 구체적으로, 에탄올 중의 10ml 2N 수산화칼륨(KOH) 및 샘플(1.00g)을 고압 마이크로웨이브 반응 용기에 첨가했다. 반응 용기는 밀봉하고 Perkin Elmer MULTIWAVE™ 3000 Microwave System의 로터에 장착했다. 샘플은 마이크로웨이브에서 150°C에서 30분 동안 비누화했다. 마이크로웨이브 보조의 비누화 종결 시, 반응 혼합물은 분리칼대기로 옮기고, pH 값을 4 미만으로 낮추기 위해 물은 염산을 첨가했다. 이는 반응 혼합물의 로진 비누를 로진 산으로 변환시켰다. 수득되는 로진 산은 에틸 에테르 추출에 의해 분리시켰다. 에테르 용매가 제거되자마자, 로진 산은 유도체화하고, ASTM D5974-00(2010)에 따라 기체 크로마토그래프를 사용하여 분석했다. 모든 물질의 가드너 색은 본원에 전문이 참고 인용되는 "Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale)"라는 표제의 "ASTM D1544-04 (2010)에 구체적으로 설명된 바와 같은 가드너 표 색계에 따라 측정했다. 가드너 색은 Dr Lange LICO® 200 비색계를 사용하여 순수하게 측정했다. 로진 에스테르의 분자량 분포 및 유도된 M_n , M_w 및 M_z 값은 젤투과 크로마토그래피(GPC)로 측정했다: 장치 설명: Viscotek TDA305 샘중 검출기 어레이가 장착된 Viscotek GPC-Max가 적용되었다. 컬럼 세트 설명: PL-겔 가드 컬럼($3\mu\text{m}$, $50\times7.5\text{mm}$, cat. No. PL1110-1320) 및 3배의 PL-겔 혼합된 E($3\mu\text{m}$, $300\times7.5\text{mm}$, cat.No. PL110-6300)를 적용했다. 테트라하이드로푸란(Biosolve AR 등급, 0.02 내지 0.03% 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(BHT)로 안정화됨, cat.No. 20630502)은 용출제로서 적용했다. 적용된 유속은 $1.0\text{ml}/\text{min}$ 이었다. 적용된 온도는 40°C 였다. 샘플 제조 설명: 약 30mg의 샘플을 정확하게 침량하고 10.0ml 용출제에 용해하고, 유속 표시제로서 $10.0\mu\text{l}$ 의 톨루엔을 첨가했다. 적용된 주입 부피는 $100\mu\text{l}$ 였다. 보정 설명: 162 내지 51.000 Da 범위에 있는 8가지 폴리스티렌 표준 물질에 대한 전환 보정을 적용했다. 로진 에스테르의 유리전이온도(T_g) 값은 시차주사열량측정법(DSC)으로 측정 했다: 장치 설명: ULSP 130 침지 프로브 냉각기가 장착된 Mettler Toledo DSC 821^e. 컵 설명: 뚜껑에 천공이 있는 $40\mu\text{l}$ 알루미늄 컵. 적용된 기체 및 유속: N_2 , $65\text{ml}/\text{min}$. 온도 프로그램 설명(기본 온도 프로그램; 가열 및 냉각 속도는 표준이고, 실제 최소 및 최대 온도는 요구에 따라 변경될 수 있다).

[0168] 제1 단계 25°C 내지 160°C ($20^\circ\text{C}/\text{min}$)

[0169] 제2 단계 160°C 내지 -60°C ($-10^\circ\text{C}/\text{min}$)

[0170] 제3 단계 -60°C 내지 160°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)

[0171] 샘플 주입량: 약 10mg. 처리공정 설명: 유리전이온도(T_g)는 제3 단계(즉, 제2 가열 곡선)에서 측정했다. 산화-유도 시간은 본원에 전문이 참고 인용된 "Standard Test Method for Oxidation Induction Time of Lubricating Greases by Pressure Differential Scanning Calorimetry"라는 표제의 ASTM D5483-05(2010)에 구체적으로 명시된 표준 방법에 따라 측정했다. 다른 표시가 없는 한, 산화 유도 시간은 산소 550psi(3.79 MPa)를 사용하여 130°C 에서 측정했다. 피크 개시 및 피크 최대의 시간(min)은 샘플의 산화 안정성의 척도이다. 다른 표시가 없는 한, 샘플은 로진의 적용된 양을 기준으로 0.08%(w/w) Irganox[®] 565 산화방지제를 포함했다.

[0172] 샘플 분석은 이하의 절차에 따라 수행했다: 셀(cell)을 110°C로 가열했고, 샘플 2 내지 3mg을 알루미늄 DSC 팬에 투입했다. 셀 온도가 평형화되자마자, 샘플 팬을 셀 내에 넣고, 셀을 밀봉한 뒤, 20초 동안 산소로 정화시켰다. 그 후, DSC 셀은 그 다음 40 내지 45초 동안 550psi로 가압시키고, 산소 벨브를 잡그고 즉시 데이터를 입수하기 시작했다. 등압/등온 조건을 360분 동안 지속하거나, 발열 산화가 관찰될 때까지 지속했다.

로진 에스테르의 제조

실시예 1

[0175] 톨유 로진(600g, 산가 181mg KOH/g)을 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 200°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(71.884g), 아디프산(99% 순도, Acros Organics)(27.0g) 및 Irganox[®] 1425(칼슘-비스(((3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐)메틸)-에틸포스포네이트, BASF에서 구입가능함))(1.5g)를 첨가하고, 반응 혼합물을 190°C로 가열하고 이어서 30°C/h의 가열 속도로 295°C로 가열했다. 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.48g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩했다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 1은 연화점 115.1°C, 산가 4.9mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 0.14mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 3543g/mol, M_w 값 2157g/mol, M_n 값 1433g/mol, T_g 66.9°C, PAN 값 11.8% 및 5.2 가드너 색(순수)을 나타냈다. 로진 에스테르 1 중의 에스테르화된 테하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분해 후, 수득되는 로진 산의 총 중량을 기준으로 35.4중량%였다.

실시예 2(비교)

[0177] 실시예 1의 절차를 반복하되, 더 많은 양의 펜타에리스리톨(88.358g)을 사용했다. 수득되는 로진 에스테르 2는 113.3°C의 연화점, 1.6mg KOH/g 로진 에스테르의 산가, 13.7mg KOH/g 로진 에스테르의 하이드록실가, 3593g/mol의 M_z 값, 2157g/mol의 M_w 값, 1433g/mol의 M_n 값, 12.0%의 PAN 값 및 7.2 가드너 색(순수)을 나타냈다.

실시예 3

[0179] 톨유 로진 SYLVAROSTTM90(산가 175mg KOH/g 로진, 황 함량 839ppm, Arizona Chemical에서 입수용이)(600g)을 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 200°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(74.439g), 아디프산(36.0g) 및 Irganox[®] 1425(1.5g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(30°C/h의 가열 속도). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.48g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩했다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 3은 연화점 104.3°C, 산가 5.2mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 0.7mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 5660g/mol, M_w 값 2892g/mol, M_n 값 1612g/mol, T_g 56.1°C, PAN 값 10.9% 및 8.0 가드너 색(순수)을 나타냈다. 로진 에스테르 3 중의 에스테르화된 테하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분해 후, 수득된 로진 산의 총 중량을 기준으로 31.6중량%였다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 3의 황 함량을 측정했고, 665ppm이었다.

실시예 4(비교)

[0181] 실시예 3의 절차를 반복하되, 더 많은 양의 펜타에리스리톨(90.473g)을 사용했다. 수득되는 로진 에스테르 4는 106.4°C의 연화점, 0.9mg KOH/g 로진 에스테르의 산가, 16.9mg KOH/g 로진 에스테르의 하이드록실가, 5131g/mol의 M_z 값, 2705g/mol의 M_w 값, 1556g/mol의 M_n 값, 59.6°C의 T_g , 10.3%의 PAN 값 및 10.1 가드너 색(순수)을 나타냈다.

실시예 5(비교)

[0183] 실시예 4에서 수득한 로진 에스테르 4의 일부(86.01g)에 톨유 로진 SYLVAROSTTM 90(14.03g, 산가 175mg KOH/g 로진)을 첨가했다. 수득되는 로진 에스테르 5는 25.3mg KOH/g 로진 에스테르의 산가, 16.4mg KOH/g 로진 에스테

르의 하이드록실가, 50.6°C의 T_g , 15.2%의 PAN 값을 나타냈다.

[0184] 실시예 6

톨유 로진 SYLVAROST™ 90(300g, 산가 175mg KOH/g 로진, 황 함량 839ppm)을 4구 플라스크(0.5L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(37.219g), 세바스산(99% 순도, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(24.911g), ROSINOX®(폴리-tert-부틸페놀디설파이드; Arkema Inc.에서 입수용이)(0.3g), 및 Irganox® 1425(0.75g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 275°C로 가열했다(30°C/h의 가열 속도). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 275°C에서 8시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. 최종 혼합물에 Irganox® 565는 첨가하지 않았다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 6은 연화점 95.7°C, 산가 6.61mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 2.24mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 5817g/mol, M_w 값 2889g/mol, M_n 값 1457g/mol, 황 함량 805ppm 및 5.1 가드너 색(순수)을 나타냈다.

[0186] 실시예 7(비교)

실시예 6의 절차를 반복하되, 더 많은 양의 펜타에리스리톨(43.767g)을 사용했다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 7은 95.9°C의 연화점, 2.3mg KOH/g 로진 에스테르의 산가, 16.5mg KOH/g 로진 에스테르의 하이드록실가, 4678g/mol의 M_z 값, 2577g/mol의 M_w 값, 1497g/mol의 M_n 값, 5.3 가드너 색(순수)을 나타냈다.

[0188] 실시예 8

Pinus Massoniana 겸 로진(600.1g, 산가 170mg KOH/g 로진, 연화점 82.6°C, 황함량 <10ppm 및 6.8 가드너 색(순수))을 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 겸 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(67.01g), 아디프산(24.01g) 및 Irganox® 1425(1.504g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(30°C/h의 가열 속도). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. 최종 혼합물에 Irganox® 565(0.4836g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블랜딩했다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 8(512.4g)은 연화점 122.7°C, 산가 2.3mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 0.4mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 3445g/mol, M_w 값 2075g/mol, M_n 값 1388g/mol, T_g 80.8°C, 황 함량 113ppm, PAN 값 15.7% 및 5.5 가드너 색(순수)을 나타냈다. 로진 에스테르 8 중의 에스테르화된 데하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분해 후 수득되는 로진 산의 총 중량을 기준으로 26.9 중량%였다.

[0190] 실시예 9

톨유 로진 SYLVAROST™ 90(1200g, 산가 175mg KOH/g 로진)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 195°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(155.285g), 아디프산(72.0g) 및 Irganox® 1425(3.0g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 180°C에서 200°C, 10°C/hr; 200°C에서 240°C, 25°C/hr; 240°C에서 270°C, 20°C/hr; 270°C에서 285°C, 10°C/hr; 285°C에서 295°C, 5°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 9는 연화점 102.2°C, 산가 4.5mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 1.33mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 5393g/mol, M_w 값 2758g/mol, M_n 값 1452g/mol, T_g 60.2°C, PAN 값 11.8% 및 8.0 가드너 색(순수)을 나타냈다. 로진 에스테르 9 중의 에스테르화된 데하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분해 후 수득된 로진 산의 총 중량을 기준으로 30.1 중량%였다.

[0192] 실시예 10

실시예 9의 절차를 반복하되, 더 많은 양의 펜타에리스리톨(158.08g) 및 아디프산(36.34g)을 사용했다. 수득되는 로진 에스테르 10은 103.0°C의 연화점, 4.1mg KOH/g 로진 에스테르의 산가, 1.9mg KOH/g 로진 에스테르의 하이드록실가, 6233g/mol의 M_z 값, 3014g/mol의 M_w 값, 1508g/mol의 M_n 값, PAN 값 11.8% 및 8.0 가드너 색(순수)을 나타냈다. 로진 에스테르 10 중의 에스테르화된 데하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분

해 후 수득되는 로진 산의 총 중량을 기준으로 30.5 중량%였다.

[0194] 실시예 11

[0195] 톨유 로진 SYLVAROS™ 90(1200g, 산가 175mg KOH/g 로진, 황 함량 839ppm)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(156.684g), 아디프산(75.004g) 및 Irganox® 1425(3.003g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 180°C에서 200°C, 10°C/hr; 200°C에서 240°C, 25°C/hr; 240°C에서 270°C, 20°C/hr; 270°C에서 285°C, 10°C/hr; 285°C에서 295°C, 5°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox® 565 (0.9631g)을 첨가하고 최종 혼합물에 블렌딩했다. 수득되는 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 11(1194g)은 연화점 106.5°C, 산가 2.4mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 1.2mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 6077g/mol, M_w 값 2961g/mol, M_n 값 1586g/mol, T_g 61.3°C, PAN 값 11.9% 및 8.0 가드너 색(순수)을 나타냈다. 로진 에스테르 11 중의 에스테르화된 테하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분해 후 수득된 로진 산의 총 중량을 기준으로 31.0 중량%였다. Irganox® 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 11의 황 함량을 측정했고 638ppm이었다.

[0196] 실시예 12

[0197] 톨유 로진 SYLVAROS™ 90(1200.2g, 산가 175mg KOH/g 로진, 황 함량 839ppm)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(154.424g), 아디프산(75.613g) 및 Irganox® 1425(3.003g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 180°C에서 200°C, 10°C/hr; 200°C에서 240°C, 25°C/hr; 240°C에서 270°C, 20°C/hr; 270°C에서 285°C, 10°C/hr; 285°C에서 295°C, 5°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(0.9639g)을 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩했다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 12(1182g)는 연화점 107.1°C, 산가 3.0mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 1.7mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 5789g/mol, M_w 값 2921g/mol, M_n 값 1569g/mol, T_g 61.8°C, PAN 값 11.8% 및 8.0 가드너 색(순수)을 나타냈다. 로진 에스테르 12 중의 에스테르화된 테하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분해 후 수득된 로진 산의 총 중량을 기준으로 30.4 중량%였다. Irganox® 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 12의 황 함량을 측정했고, 638ppm이었다.

[0198] 실시예 13

[0199] 톨유 로진 SYLVAROS™ 90(600g, 산가 175mg KOH/g 로진)을 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(70.388g), 1,4-사이클로헥산디카르복실산(99% 순도, CAS 번호 1076-97-7, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(33.0g) 및 Irganox® 1425(1.5g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 30°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 13은 연화점 117.0°C, 산가 4.9mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 0.0mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 5638 g/mol, M_w 값 2802g/mol, M_n 값 1520g/mol, PAN 값 11.5% 및 7.7 가드너 색(순수)을 나타냈다. 로진 에스테르 13 중의 에스테르화된 테하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분해 후 수득된 로진 산의 총 중량을 기준으로 31.4 중량%였다.

[0200] 실시예 14

[0201] 톨유 로진 SYLVAROS™ HYR(산가 179mg KOH/g 로진, 황 함량 547ppm, Arizona Chemical에서 입수용이, 660.2g)을 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(75.462g), 1,4-사이클로헥산디카르복실산(99% 순도, CAS 번호 1076-97-7, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(26.408g) 및 Irganox® 1425(1.654g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로

가열했다(가열 속도: 30°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.334g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 14(583.7g)는 연화점 126°C, 산가 2.9mg KOH/g로진 에스테르, 하이드록실가 0.3mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 4307 g/mol, M_w 값 2376g/mol, M_n 값 1491g/mol, PAN 값 11.4% 및 6.6 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 14 중의 황 함량을 측정했고, 455ppm이었다.

[0202] 실시예 15

톨유로진 SYLVAROSTM 90(600g, 산가 175mg KOH/g로진)을 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(65.644g), 1,4-사이클로헥산디카르복실산(99% 순도, CAS 번호 1076-97-7, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(21.0g) 및 Irganox[®] 1425(1.5g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 30°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 15는 연화점 114.3°C, 산가 4.5mg KOH/g로진 에스테르, 하이드록실가 0.1mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 3876 g/mol, M_w 값 2250g/mol, M_n 값 1406g/mol, PAN 값 9.8% 및 7.8 가드너 색(순수)을 나타냈다. 로진 에스테르 15 중의 에스테르화된 데하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분해 후 수득된 로진 산의 총 중량을 기준으로 31.6 중량%였다.

[0204] 실시예 16

톨유로진 SYLVAROSTM 90(600g, 산가 175mg KOH/g로진, 황 함량 839ppm)을 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(74.501g), 아디프산(30g) 및 Irganox[®] 1425(1.5g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 30°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.48g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 16은 연화점 107.8°C, 산가 2.6mg KOH/g로진 에스테르, 하이드록실가 1.0mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 5494 g/mol, M_w 값 2787g/mol, M_n 값 1504g/mol, PAN 값 11.5% 및 8.0 가드너 색(순수)을 나타냈다. 로진 에스테르 16 중의 에스테르화된 데하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분해 후 수득된 로진 산의 총 중량을 기준으로 30.4 중량%였다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 16의 황 함량을 측정했고 603ppm이었다.

[0206] 실시예 17

톨유로진(661.9g, 산가 181mg KOH/g로진 및 황 함량 382ppm)을 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(76.174g), 1,4-사이클로헥산디카르복실산(99% 순도, CAS 번호 1076-97-7, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(26.477g) 및 Irganox[®] 1425(1.656g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 30°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 17(590g)은 연화점 124.4°C, 산가 2.2mg KOH/g로진 에스테르, 하이드록실가 0.95mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 3607 g/mol, M_w 값 2213g/mol, M_n 값 1503g/mol, 및 4.9 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 17 중의 황 함량을 측정했고, 364ppm이었다.

[0208] 실시예 18

톨유로진 SYLVAROSTM 90(600g, 산가 175mg KOH/g로진)을 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(76.292g), 1,4-사이클로헥산디카르복실산(99% 순도, CAS 번호 1076-97-7, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(39.0g) 및 Irganox[®] 1425(1.5g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 30°C/hr). 형성된 물은 에스테르화

반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 18은 연화점 115.7°C, 산가 4.6mg KOH/g로진 에스테르, 하이드록실가 0.2mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 6631 g/mol, M_w 값 3141g/mol, M_n 값 1672g/mol, T_g 63.9°C 및 7.8 가드너 색(순수)을 나타냈다.

[0210] 실시예 19

톨유로진 SYLVAROS™ 90(600g, 산가 175mg KOH/g로진, 황 함량 839ppm)을 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(80.029g), 아디프산(48.0g), Lowinox™ TBM-6(0.6g) 및 Irganox® 1425(1.5g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 270°C로 가열했다(가열 속도: 30°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 270°C에서 12시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(0.48g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 19는 연화점 101.0°C, 산가 6.1mg KOH/g로진 에스테르, 하이드록실가 2.0mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 7625 g/mol, M_w 값 3295g/mol, M_n 값 1638g/mol, T_g 49.7°C, 및 4.7 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox® 565 산화방지제 첨가 후로진 에스테르 19의 황 함량을 측정했고 783ppm이었다.

[0212] 실시예 20

톨유로진(634g, 산가 181mg KOH/g로진, 황 함량 382ppm)을 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(74.752g), 아디프산(25.362g) 및 Irganox® 1425(1.592g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 30°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(0.5126g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 20(566g)은 연화점 117.5°C, 산가 1.6mg KOH/g로진 에스테르, 하이드록실가 0.1mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 3558 g/mol, M_w 값 2118g/mol, M_n 값 1426g/mol, T_g 68.6°C, PAN 값 13.6% 및 5.1 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox® 565 산화방지제 첨가 후로진 에스테르 20의 황 함량을 측정했고 392ppm이었다.

[0214] 실시예 21(비교): SYLVALITE™ RE118의 합성

톨유로진 SYLVAROS™ 90(1400g, 산가 175mg KOH/g로진)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 205°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 푸마르산(49.0g) 및 Lowinox™ TBM-6(1.4g)을 첨가하고, 반응 혼합물을 205°C에서 1시간 동안 유지시켰다. 펜타스리톨(177.4g)을 첨가하고, 이어서 반응을 250°C로 가열하고(가열 속도 20°C/hr), 이어서 270°C(가열 속도 10°C/hr)로 가열했다. 270°C에서 2시간 후, Irganox® 1425(3.5g)를 첨가했다. 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 270°C에서 12시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(1.12g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 21은 연화점 113.6°C, 산가 6.7mg KOH/g로진 에스테르, 하이드록실가 13.3mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 5498 g/mol, M_w 값 2629g/mol, M_n 값 1397g/mol, PAN 값 12.8% 및 6.1 가드너 색(순수)을 나타냈다.

[0216] 실시예 22

Elliotti 검로진(600.4g, 산가 164mg KOH/g로진, 연화점 129.9°C, 황 함량 <10ppm 및 6.9 가드너 색(순수))을 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 196°C로 가열했다. 검로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(65.00g), 아디프산(24.02g) 및 Irganox® 1425(1.500g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 30°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(0.4800g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 22(519.5g)은 연화점 129.9°C, 6.9 가드너 색(순수), 산가 3.7mg

KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 0.3mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 7764 g/mol, M_w 값 3334g/mol, M_n 값 1552g/mol, T_g 83.4°C 및 PAN 값 15.3%를 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 22의 황 함량을 측정했고 109ppm이었다.

[0218] 실시예 23

Tropicana 겸 로진(600.7g, 산가 166mg KOH/g 로진, 연화점 131°C, 황 함량 <10ppm 및 7.1 가드너 색(순수))을 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 199°C로 가열했다. 겸 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(68.533g), 아디프산(30.044g) 및 Irganox[®] 1425(1.5002g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 30°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.4800g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 23(524.9g)은 연화점 130.1°C, 7.1 가드너 색(순수), 산가 3.3mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 0.5mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 8218 g/mol, M_w 값 3473g/mol, M_n 값 1598g/mol, 및 PAN 값 16.5%를 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 23의 황 함량을 측정했고 105ppm이었다.

[0220] 실시예 24

톨유 로진 SYLVAROS™ 90(1200.5g, 산가 174mg KOH/g 로진, 황 함량 712ppm)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 197°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(159.4346g), 아디프산(80.432g) 및 Irganox[®] 1425(3.0043g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 240°C, 25°C/hr; 240°C 내지 270°C, 20°C/hr; 270°C 내지 285°C, 10°C/hr; 285°C 내지 295°C, 5°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.9616g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 24(1196.1g)는 연화점 107.5°C, 산가 1.8mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 3.3mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 6393 g/mol, M_w 값 3073g/mol, M_n 값 1638g/mol, T_g 62.0°C, PAN 값 11.5% 및 8.2 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 24의 황 함량을 측정했고 560ppm이었다.

[0222] 실시예 25

2 배취의 톨유 로진을 적용했다. 톨유 로진 SYLVAROS™ 90(420.0g, 산가 175mg KOH/g 로진, 황 함량 839ppm) 및 다른 톨유 로진(180.0g, 산가 174mg KOH/g 로진, 황 함량 481ppm)을 연속해서 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 180°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(56.4406g), 트리메틸올프로판(15.0251g, Acros Organics에서 입수용이), 디펜타에리스리톨(7.1219g, Perstorp에서 입수용이), 디메틸 아디페이트(42.00g, Sigma-Aldrich에서 입수용이), 및 Irganox[®] 1425(1.5048g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 30°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.483g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 25(560g)은 연화점 107.5°C, 산가 2.3mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 0.5mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 5308 g/mol, M_w 값 2674g/mol, M_n 값 1510g/mol, PAN 값 11.6%, T_g 61.9°C, 및 8.0 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 25의 황 함량을 측정했고 545ppm이었다.

[0224] 실시예 26

톨유 로진 SYLVAROS™ 90(480.0g, 산가 175mg KOH/g 로진, 황 함량 839ppm) 및 SYLVAROS™ HYR(120.0g, 산가 181mg KOH/g 로진, 황 함량 547ppm)을 연속해서 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 187°C로 가열했다.

로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(68.203g, 기술적 등급, Perstorp에서 입수용이), 글리세롤(6.30g, Acros Organics에서 입수용이), 3-메틸아디프산(18.002g, Sigma-Aldrich에서 입수용이), 석신산(15.015g, Sigma-Aldrich에서 입수용이) 및 Irganox[®] 1425(1.5034g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 30°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 12시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.4807g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 26(551.0g)은 연화점 110.9°C, 산가 1.5mg KOH/g로진 에스테르, 하이드록실가 0.7mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 4027 g/mol, M_w 값 2305g/mol, M_n 값 1451g/mol, PAN 값 12.6%, T_g 65.7°C, 및 7.9 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후로진 에스테르 26의 황 함량을 측정했고 562ppm이었다.

[0226] 실시예 27

톨유로진 SYLVAROS™ 90(1200.1g, 산가 175mg KOH/g로진)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 200°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 아디프산(72.013g) 및 Irganox[®] 1425(3.0041g)의 혼합물을 첨가했다. 이 반응 혼합물을 200°C로 재가열했다. 펜타에리스리톨(37.0174g)을 첨가하고, 온도를 200°C에서 30분 동안 유지시켰다. 다른 양의 펜타에리스리톨(37.0091g)을 첨가하고, 온도는 185°C에서 30분 동안 유지시켰다. 다른 양의 펜타에리스리톨(37.0082g)을 첨가하고, 온도를 180°C에서 30분 동안 유지시켰다. 다른 양의 펜타에리스리톨(37.0056g)을 첨가하고, 온도를 180°C에서 30분 동안 유지시켰다. 그 후, 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 240°C, 25°C/hr; 240°C 내지 270°C, 20°C/hr; 270°C 내지 285°C, 10°C/hr; 285°C 내지 295°C, 5°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.9631g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 27(1153.7g)은 연화점 108.0°C, 산가 4.3mg KOH/g로진 에스테르, 하이드록실가 0.4mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 5192 g/mol, M_w 값 2688g/mol, M_n 값 1482g/mol, T_g 63.4°C, PAN 값 12.0%, 및 7.6 가드너 색(순수)을 나타냈다.

[0228] 실시예 28

톨유로진 SYLVAROS™ 90(800.7g, 산가 175mg KOH/g로진, 황 함량 839ppm) 및 다른 톨유로진(400.2g, 산가 181mg KOH/g로진, 황 함량 382ppm)을 연속해서 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 183°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(149.579g), 아디프산(72.053g) 및 Irganox[®] 1425(3.0043g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 245°C, 25°C/hr; 245°C 내지 295°C, 10°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.9621g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 28(1151.4g)은 연화점 110.5°C, 산가 3.7mg KOH/g로진 에스테르, 하이드록실가 1.5mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 7024 g/mol, M_w 값 2754g/mol, M_n 값 1503g/mol, T_g 65.5°C, PAN 값 12.4% 및 7.3 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가전에 로진 에스테르 28의 황 함량을 측정했고 393ppm이었다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후로진 에스테르 28의 황 함량도 측정했고, 489ppm이었다. 로진 에스테르 28은 14분의 산화 유도 시간 피크 개시 값 및 130°C에서 측정했을 때 19분의 산화 유도 시간 피크 개시 값을 나타냈다. 로진 에스테르 28 중의 에스테르화된 데하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분해 후 수득되는 로진 산의 총 중량을 기준으로 32.8 중량%였다.

[0230] 실시예 29

톨유로진 SYLVAROS™ 90(800.2g, 산가 175mg KOH/g로진, 황 함량 839ppm) 및 다른 톨유로진(400.15g, 산가 181mg KOH/g로진, 황 함량 382ppm)을 연속해서 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 191°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(143.916g), 아디프산

(60.024g) 및 Irganox[®] 1425(3.0035g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 245°C, 25°C/hr; 245°C 내지 295°C, 10°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.9623g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩 시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 29(1143.0g)은 연화점 110.6°C, 산가 3.7mg KOH/g로진 에스테르, 하이드록실가 1.2mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 4130 g/mol, M_w 값 2325g/mol, M_n 값 1431g/mol, T_g 65.2°C, PAN 값 12.9% 및 6.7 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 전에 로진 에스테르 29의 황 함량을 측정했고 423ppm이었다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 29의 황 함량도 측정했고, 509ppm이었다. 로진 에스테르 29 중의 에스테르화된 데하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분해 후 수득되는 로진 산의 총 중량을 기준으로 31.8 중량%였다.

[0232]

실시예 30

[0233]

톨유 로진 SYLVAROSTTM 90(900g, 산가 174mg KOH/g로진, 황 함량 712ppm) 및 다른 톨유 로진(300g, 산가 181mg KOH/g로진, 황 함량 382ppm)을 연속해서 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 191°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(148.7g), 아디프산(72.0g) 및 Irganox[®] 1425(3.0g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 240°C, 25°C/hr; 240°C 내지 270°C, 20°C/hr; 270°C 내지 285°C, 10°C/hr; 285°C 내지 295°C, 5°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.960g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩 시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 30은 연화점 109.0°C, 산가 4.7mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 6384 g/mol, M_w 값 2767g/mol, M_n 값 1491g/mol, 6.8 가드너 색(순수)을 나타냈다. 로진 에스테르 30은 17분의 산화 유도 시간 피크 개시 값을 및 130°C에서 측정 시 21분의 산화 유도 시간 피크 개시 값을 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 30의 황 함량을 측정했고, 546ppm이었다.

[0234]

실시예 31

[0235]

톨유 로진 SYLVAROSTTM 90(1200g, 산가 176mg KOH/g로진, 황 함량 700ppm)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(144.315g), 아디프산(48.0g), DymerexTM(72.0g) 및 Irganox[®] 1425(3.0g)을 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 245°C, 25°C/hr; 245°C 내지 295°C, 10°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.960g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩 시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 31은 연화점 109.4°C, M_z 값 4019 g/mol, M_w 값 2283g/mol, M_n 값 1362g/mol을 나타냈다. 로진 에스테르 31은 24분의 산화 유도 시간 피크 개시 값을 및 130°C에서 측정 시 28분의 산화 유도 시간 피크 개시 값을 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 전에 로진 에스테르 31의 황 함량을 측정했고 506ppm이었다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 31의 황 함량도 측정했고, 612ppm이었다.

[0236]

실시예 32

[0237]

톨유 로진 SYLVAROSTTM 90(1200g, 산가 174mg KOH/g로진, 황 함량 712ppm)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(147.299g), 아디프산(48.0g), 1,4-사이클로헥산디카르복실산(99% 순도, CAS 번호 1076-97-7, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(27.6g) 및 Irganox[®] 1425(3.0g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도: 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 240°C, 25°C/hr; 240°C 내지 270°C, 20°C/hr; 270°C 내지 285°C, 10°C/hr; 285°C 내지 295°C, 5°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다.

각시켰다. Irganox[®] 565(0.960g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 32는 연화점 110.6°C, M_w 값 3261g/mol, M_n 값 1541g/mol 및 7.3 가드너 색(순수)을 나타냈다. 로진 에스테르 32는 15분의 산화 유도 시간 피크 개시 값 및 130°C에서 측정 시 18분의 산화 유도 시간 피크 개시 값을 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 32의 황 함량을 측정했고, 592ppm이었다.

[0238] 실시예 33

톨유 로진 SYLVAROSTM 90(1000g, 산가 176mg KOH/g 로진, 황 함량 700ppm) 및 다른 톨유 로진(200g, 산가 181mg KOH/g 로진, 황 함량 382ppm)을 연속해서 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(149.832g), 1,4-사이클로헥산 디카르복실산(99% 순도, CAS 번호 1076-97-7, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(14.4g), 아디프산(60.0g) 및 Irganox[®] 1425(3.0g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 245°C, 25°C/hr; 245°C 내지 295°C, 10°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.960g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 33은 M_z 값 5851 g/mol, M_w 값 2886 g/mol, M_n 값 1526g/mol을 나타냈다. 로진 에스테르 33은 19분의 산화 유도 시간 피크 개시 값 및 130°C에서 측정 시 23분의 산화 유도 시간 피크 개시 값을 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 33의 황 함량을 측정했고, 546ppm이었다.

[0240] 실시예 34

톨유 로진 SYLVAROSTM 90(900.14g, 산가 174mg KOH/g 로진, 황 함량 712ppm) 및 Massoniana 검 로진(300.44g, 산가 168.7mg KOH/g 로진, 황 함량 <10ppm)을 연속해서 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 181°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(141.185g), 아디프산(60.031g) 및 Irganox[®] 1425(3.0055g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 245°C, 25°C/hr; 245°C 내지 295°C, 10°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.9623g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 34(1143.7g)은 연화점 110.0°C, 산가 4.0mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 0.7mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 4529 g/mol, M_w 값 2427g/mol, M_n 값 1433g/mol, T_g 66.1°C, PAN 값 12.7%, 및 7.1 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox[®] 565 산화방지제를 첨가하기 전에 로진 에스테르 34의 황 함량을 측정했고, 396ppm이었다. Irganox[®] 565 산화방지제를 첨가한 후 로진 에스테르 34의 황 함량도 측정했고 488ppm이었다. 로진 에스테르 34에 존재하는 에스테르화된 데하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분해 후 수득된 로진 산의 총 중량을 기준으로 29.0 중량%였다.

[0242] 실시예 35

톨유 로진 SYLVAROSTM 90(450g, 산가 175mg KOH/g 로진) 및 DymerexTM(150g, 산가 144mg KOH/g DymerexTM, Eastman에서 입수용이)를 연속해서 4구 플라스크(1L)에 충전하고 질소 대기하에 200°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(54.801g) 및 Irganox[®] 1425(1.5g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 30°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox[®] 565(0.480g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 35는 연화점 126.8°C를 나타냈다.

[0244] 실시예 36

톨유 로진 SYLVAROSTM 90(1200g, 산가 175mg KOH/g 로진, 황 함량 839ppm)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 195°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(148.222g), 아디프산(72.0g) 및 Irganox[®] 1425(3.0g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다

(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 240°C, 25°C/hr; 240°C 내지 270°C, 20°C/hr; 270°C 내지 285°C, 10°C/hr; 285°C 내지 295°C, 5°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(0.960g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 36은 연화점 104.9°C, 산가 5.0mg KOH/g로진 에스테르, M_z 값 5236 g/mol, M_w 값 2715g/mol, M_n 값 1473g/mol, T_g 값 62.2°C, 및 7.8 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox® 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 36의 황 함량을 측정했고, 715ppm이었다. 로진 에스테르 36 중의 에스테르화된 테하이드로아비에트산의 퍼센트는 로진 에스테르 가수분해 후 수득된 로진 산의 총 중량을 기준으로 28.6 중량%였다.

[0246]

실시예 37

[0247]

톨유로진 SYLVAROST™ 90(1200.3g, 산가 174mg KOH/g로진, 황 함량 692ppm)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 180°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(142.28g), 1,4-사이클로헥산디카르복실산(99% 순도, CAS 번호 1076-97-7, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(72.02g) 및 Irganox® 1425(3.01g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 245°C, 25°C/hr; 245°C 내지 295°C, 10°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(0.9603g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 37(1115.0g)은 연화점 115.9°C, 산가 6.7mg KOH/g로진 에스테르, 0.1mg KOH/g로진 에스테르의 하이드록실가, M_z 값 5482 g/mol, M_w 값 2777g/mol, M_n 값 1451g/mol, T_g 70°C, 및 6.8 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox® 565 산화방지제 첨가 전 로진 에스테르 37의 황 함량을 측정했고, 492ppm이었다. Irganox® 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 37의 황 함량도 측정했고, 598ppm이었다.

[0248]

실시예 38

[0249]

톨유로진 SYLVAROST™ 90(1200g, 산가 174mg KOH/g로진, 황 함량 692ppm)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 195°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. Dymerex™(120g, 산가 144mg KOH/g Dymerex™, 황 함량 787ppm, Eastman에서 입수용이), 펜타에리스리톨(146.61g), Irganox® 1425(3.0g) 및 아디프산(48.0g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 245°C, 25°C/hr; 245°C 내지 295°C, 10°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 2시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(0.96g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 38은 연화점 112.3°C, T_g 68.1°C, 및 4.6mg KOH/g로진 에스테르의 산가를 나타냈다.

[0250]

Irganox® 565 산화방지제 첨가 전 로진 에스테르 38의 황 함량을 측정했고, 511ppm이었다. Irganox® 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 38의 황 함량도 측정했고, 602ppm이었다.

[0251]

실시예 39

[0252]

톨유로진 SYLVAROST™ 90(1200.7g, 산가 174mg KOH/g로진, 황 함량 692ppm)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 180°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(146.78g), 1,4-사이클로헥산디카르복실산(99% 순도, CAS 번호 1076-97-7, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(55.22g), 아디프산(24.01g) 및 Irganox® 1425(3.01g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 245°C, 25°C/hr; 245°C 내지 295°C, 10°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(0.9609g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 39(1148.8g)는 연화점 113.6°C,

산가 6.9mg KOH/g 로진 에스테르, 0.1mg KOH/g 로진 에스테르의 하이드록실가, M_z 값 6518 g/mol, M_w 값 3067g/mol, M_n 값 1523g/mol, T_g 값 66.6°C, 및 6.9 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox® 565 산화방지제 첨가 전 로진 에스테르 39의 황 함량을 측정했고, 478ppm이었다. Irganox® 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 39의 황 함량도 측정했고, 576ppm이었다.

[0253]

실시예 40

[0254]

수소화된 검 로진 FLORAL™ AX-E(300.42g, 산가 164mg KOH/g 로진, 황 함량 <10ppm, Eastman Chemical Company에서 입수용이)를 4구 플라스크(0.5L)에 충전하고 질소 대기하에 180°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(23.9834g), 4,8-비스(하이드록시메틸)트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸, 이성질체 혼합물(CAS 번호 26896-48-0, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(9.982g), 폴리클리세롤-4(5.720g, Solvay Chemicals International S.A.에서 입수용이), 디펜타에리스리톨(4.2629g, Perstorp에서 입수용이), 디메틸 아디페이트(20.999g, Sigma-Aldrich에서 입수용이) 및 Irganox® 1425(0.7584g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 245°C, 25°C/hr; 245°C 내지 295°C, 10°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox® 565는 첨가하지 않았다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 40(259.06g)은 연화점 113.2°C, 산가 4.7mg KOH/g 로진 에스테르, 및 6.6 가드너 색(순수)을 나타냈다.

[0255]

실시예 41

[0256]

톨유 로진 SYLVAROS™ 90(1200g, 산가 174mg KOH/g 로진, 황 함량 692ppm)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 195°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. Dymerex™(144g, 산가 144mg KOH/g Dymerex™, 황 함량 787ppm, Eastman에서 입수용이), 펜타에리스리톨(148.71g), Irganox® 1425(3.0g) 및 아디프산(48.0g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 245°C, 25°C/hr; 245°C 내지 295°C, 10°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 300g 샘플을 수집했고, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질은 질소 분사 2시간 동안 제거했고(남은 내용물 중에서), 반응 혼합물을 이어서 200°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(0.76g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 41은 연화점 114.3°C, T_g 69.7°C, 및 3.8mg KOH/g 로진 에스테르의 산가를 나타냈다.

[0257]

실시예 42

[0258]

실시예 41에서 수집된 300g 로진 에스테르 샘플은 로진 에스테르 42로 명명했다. 로진 에스테르 42는 연화점 101.7°C, T_g 56.3°C 및 산가 14.6mg KOH/g 로진 에스테르를 나타냈다.

[0259]

실시예 43

[0260]

톨유 로진(1200.1g, 산가 179mg KOH/g 로진, 황 함량 573ppm)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 180°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(150.51g), 1,4-사이클로헥산디카르복실산(99% 순도, CAS 번호 1076-97-7, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(27.60g), 아디프산(48.01g) 및 Irganox® 1425(3.00g)을 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 245°C, 25°C/hr; 245°C 내지 295°C, 10°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거했고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(0.9636g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 43(1141.6g)은 연화점 113.5°C, 산가 5.1mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 0.5mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 6969 g/mol, M_w 값 3140g/mol, M_n 값 1596 g/mol, T_g 67.8°C, 및 7.1 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox® 565 산화방지제 첨가 전 로진 에스테르 43의 황 함량을 측정했고 414ppm이었다. 또한, Irganox® 565 산화방지제 첨가 후 로진 에스테르 43의 황 함량을 측정했고 513ppm이었다.

[0261] 실시예 44

톨유 로진 SYLVAROS™ 90(1200.2g, 산가 175mg KOH/g 로진)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 190°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(153.6337g), 아디프산(84.013g) 및 Irganox® 1425(3.0069g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 240°C, 25°C/hr; 240°C 내지 270°C, 20°C/hr; 270°C 내지 285°C, 10°C/hr; 285°C 내지 295°C, 5°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(0.9635g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 44(1180.6g)는 연화점 108.8°C, 산가 4.3mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 0.2mg KOH/g 로진 에스테르, M_z 값 6143 g/mol, M_w 값 2993g/mol, M_n 값 1539g/mol, T_g 값 60.6°C, PAN 값 13.5% 및 7.3 가드너 색(순수)을 나타냈다.

[0263] 실시예 45

톨유 로진 SYLVAROS™ 90(1200.3g, 산가 174mg KOH/g 로진, 황 함량 692ppm)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 180°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨 기술적 등급(150.42g, Perstorp에서 입수용이, 전형적인 OH 값: 1615mg KOH/g, 전형적인 펜타에리스리톨 함량: 90%, 전형적인 디펜타에리스리톨 함량: 7.5%, Perstorp 제품 브로셔에 제공된 데이터), 1,4-사이클로헥산 디카르복실산(99% 순도, CAS 번호 1076-97-7, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(55.227g), 아디프산(24.07g) 및 Irganox® 1425(3.018g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 245°C, 25°C/hr; 245°C 내지 295°C, 10°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(0.9623g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 45(1132.5g)는 연화점 114.7°C, 산가 5.9mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 0.1mg KOH/g 로진에스테르, M_z 값 7412 g/mol, M_w 값 3282g/mol, M_n 값 1594g/mol, T_g 값 66.8°C, 및 7.2 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox® 565 산화방지제를 첨가하기 전에 로진 에스테르 45의 황 함량을 측정했고 460ppm이었다. 또한, Irganox® 565 산화방지제를 첨가한 후에 로진 에스테르 45의 황 함량을 측정했고 562ppm이었다.

[0265] 실시예 46

톨유 로진 SYLVAROS™ 90(1200.1g, 산가 174mg KOH/g 로진, 황 함량 692ppm)을 4구 플라스크(2L)에 충전하고 질소 대기하에 180°C로 가열했다. 로진이 완전히 용융된 후, 수득되는 용액을 기계적으로 교반했다. 펜타에리스리톨(144.63g), 1,4-사이클로헥산디카르복실산(99% 순도, CAS 번호 1076-97-7, Sigma-Aldrich에서 입수용이)(78.01g), 및 Irganox® 1425(3.01g)를 첨가하고, 이어서 반응 혼합물을 295°C로 가열했다(가열 속도 180°C 내지 200°C, 10°C/hr; 200°C 내지 245°C, 25°C/hr; 245°C 내지 295°C, 10°C/hr). 형성된 물은 에스테르화 반응 동안 증기로서 이탈되었다. 295°C에서 10시간 후, 잔류 로진 산 및 다른 휘발성물질을 질소 분사 1시간 동안 제거하고, 반응 혼합물을 이어서 220°C로 냉각시켰다. Irganox® 565(0.9615g)를 첨가하고, 최종 혼합물에 블렌딩시켰다. 최종 산물을 배출시켰다. 수득되는 로진 에스테르 46(1145.1g)은 연화점 115.3°C, 산가 7.6mg KOH/g 로진 에스테르, 하이드록실가 0.2mg KOH/g 로진에스테르, M_z 값 6556 g/mol, M_w 값 3030g/mol, M_n 값 1495g/mol, T_g 값 69°C, 및 6.9 가드너 색(순수)을 나타냈다. Irganox® 565 산화방지제를 첨가하기 전에 로진 에스테르 46의 황 함량을 측정했고 495ppm이었다. 또한, Irganox® 565 산화방지제를 첨가한 후에 로진 에스테르 46의 황 함량을 측정했고 584ppm이었다.

[0267] 핫멜트 접착제 포뮬레이션 HMA1형 및 HMA2형의 제조

핫멜트 접착제 포뮬레이션은 각각 실시예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 및 21에서 합성된 바와 같은 로진 에스테르를 사용하여 제조했다. 2가지 다른 형의 핫멜트 접착제 조성물, 즉 HMA1형 및 HMA2형은 각각 표 1과 표 2에 제공된 바와 같은 데이터에 따른 중량%로 성분들을 블렌딩하여 제조했다. 7가지 다른 HMA1형의 핫멜트 접착제 포뮬레이

션이 제조되었고(핫멜트 1, 핫멜트 2, 핫멜트 5, 핫멜트 6, 핫멜트 7, 핫멜트 8 및 핫멜트 9), 2가지 다른 HMA2 형의 핫멜트 접착제 포뮬레이션(핫멜트 3 및 핫멜트 4)이 제조되었다. IRGANOX® 1010(펜타에리스리톨 테트라카스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트), BASF에서 입수용이)을 적용했다. EVATANE® 28-800(Arkema에서 입수용이)을 적용했다. Sasolwax® 6805(Sasol Wax에서 입수용이)를 적용했다. LOTRYL® 35BA320(Arkema에서 입수용이)을 적용했다.

표 1

핫멜트 포뮬레이션 HMA1형의 조성물 중량%

HMA1	%
EVATANE® 28-800	40
로진 에스테르	34.5
Sasolwax® 6805	25
Irganox® 1010	0.5

표 2

핫멜트 포뮬레이션 HMA2형의 조성물 중량%

HMA2	%
EVATANE® 28-800	40
LOTRYL® 35BA320	16
로진 에스테르	34.5
Sasolwax® 6805	25
Irganox® 1010	0.5

핫멜트 접착제 포뮬레이션 HMA1형 및 HMA2형의 점도 측정

2개의 HMA1형 및 2개의 HMA2형 핫멜트 포뮬레이션의 점도는 145°C에서 플레이트-플레이트 유량계측법으로 측정했다. 기록된 모든 점도는 평행-플레이트 리오미터(Anton Paar-Physica MCR101, 플레이트-플레이트 지름은 25mm이고 캡은 1mm이다)를 사용하여 측정했다. 전단 속도는 1부터 50s⁻¹로, 그리고 다시 1s⁻¹로 직선 변경되었다. 그 결과 50s⁻¹에서 1s⁻¹로의 전단 속도에서 안정한 점도가 기록되었다. 샘플당 3회의 독립적인 점도 측정을 수행했다. 핫멜트 포뮬레이션당 수득된 점도 결과의 산술 평균을 계산했다. 결과는 각각 표 3과 표 4에 기록했다. 평균의 표준오차(SEM)는 모평균의 샘플 평균의 추정치에 대한 표준편차를 나타낸다. SEM은 모집단의 표준편차의 샘플 추정치(샘플 표준편차)를 3의 제곱근으로 나누어 계산한다.

2가지 HMA2형 핫멜트 접착제 포뮬레이션, 핫멜트 3 및 핫멜트 4의 점도 안정성은 "Standard Test Method for Heat Stability of Hot-Melt Adhesives"라는 표제의 ASTM D4499-07(전문이 본원에 참고 인용됨)에 기술된 시험 방법으로부터 개조된 열안정성을 사용하여 측정했다. ASTM D4499-07에 기술된 시험 방법은 개조된 원통형 유리 병 치수(내경 38mm, 내부 높이 65mm 및 지름 31mm의 개구부, 외경 44mm, 외부 높이 70mm, 유리 두께 3mm, 50ml 용량, Thermo Fisher Scientific의 일부인 Fisher Scientific에서 입수용이)를 사용하여 수행했고, 이는 소량의 핫멜트 접착제(30g)를 사용하여 시험을 수행할 수 있게 했다. 에이징 온도는 177°C였다. 샘플은 96시간 동안 에이징시켰다. 열점도 안정성 결과는 표 4에 기록했다.

표 3

각각 실시 예 1과 2에서 제조한 로진 에스테르를 포함하는 HMA1형 핫멜트 접착제 포뮬레이션 핫멜트 1 및 2의 점도

핫멜트 포뮬레이션	적용된 로진 에스테르	점도(Pa.s)
핫멜트 1	로진 에스테르 1	1.483
핫멜트 2	로진 에스테르 2	1.507

표 4

[0275] 각각 실시예 3과 5에서 제조한 로진 에스테르를 포함하는 HMA2형 핫멜트 접착제 포뮬레이션 핫멜트 3 및 4의 열 점도 안정성

핫멜트 포뮬레이션	적용된 로진 에스테르	산가 (mg KOH/g)	하이드록실가 (mg KOH/g)	초기 n (Pa.s)	에이징 후 n (Pa.s)	△점도 (%)
핫멜트 3	로진 에스테르 3	5.2	0.7	1.65	1.84	+11
핫멜트 4	로진 에스테르 5	25.3	16.4	1.74	2.32	+33

[0276] n 는 점도를 의미한다. Δ 점도는 ASTM D4499-07에 기술된 시험 방법으로부터 개조된 열안정성 시험에서 초기 점도와 에이징 후 점도 사이의 상대적 차이(%로 나타냄)를 의미한다. 핫멜트 3: 초기 n 의 계산된 SEM 값은 0.02였다. 핫멜트 3: 에이징후 n 의 계산된 SEM 값은 0.02였다. 핫멜트 4: 초기 n 의 계산된 SEM 값은 0.003 이었다. 핫멜트 4: 에이징후 n 의 계산된 SEM 값은 0.01이었다.

표 5

[0277] 실시예 1, 2, 3, 4, 6 및 7에서 제조된 로진 에스테르를 각각 포함하는 HMA1형 핫멜트 접착제 포뮬레이션 핫멜트 1, 2, 5, 6, 7 및 8, 및 실시예 21에서 제조된 로진 에스테르를 포함하는 핫멜트 9의 조성물

핫멜트 포뮬레이션	적용된 로진 에스테르
핫멜트 1	로진 에스테르 1
핫멜트 2	로진 에스테르 2
핫멜트 5	로진 에스테르 3
핫멜트 6	로진 에스테르 4
핫멜트 7	로진 에스테르 6
핫멜트 8	로진 에스테르 7
핫멜트 9	로진 에스테르 21 (SYLVALITE™ RE118)

핫멜트 접착제 포뮬레이션 HMA1형의 융화성 측정

[0279] HMA1형의 7가지 핫멜트 접착제 포뮬레이션(핫멜트 1, 핫멜트 2, 핫멜트 5, 핫멜트 6, 핫멜트 7, 핫멜트 8 및 핫멜트 9)의 융화성은 탁도법 장치를 사용하여 측정했다. 핫멜트 접착제 샘플들은 ASTM D4499-07에 기술된 시험 방법("Standard Test Method for Heat Stability of Hot-Melt Adhesives" - 본원에 전문이 참고 인용됨)으로부터 개조된 열안정성 시험에 따라 에이징시켰다. ASTM D4499-07에 기술된 시험 방법은 개조된 원통형 유리병 치수(내경 38mm, 내부 높이 65mm 및 지름 31mm의 개구부, 외경 44mm, 외부 높이 70mm, 유리 두께 3mm, 50ml 용량, Thermo Fisher Scientific의 일부인 Fisher Scientific에서 입수용이)를 사용하여 수행했고, 이는 소량의 핫멜트 접착제(45g)를 사용하여 시험을 수행할 수 있게 했다. 에이징 온도는 177°C였다. 샘플은 10시간 동안 에이징(핫멜트 1, 2, 5 및 6에서)시키거나, 16시간 동안 에이징(핫멜트 7 및 핫멜트 8에서)시키거나, 또는 10시간뿐 아니라 16시간 동안 에이징(핫멜트 9에서)시켰다. 그 결과 수득되는 에이징된 핫멜트 접착제 물질은 초기 (즉, 에이징 전) 핫멜트 접착제 샘플에 대비하여 탁도를 비교하는데 사용했다. CHEMOTRONIC HighVisc 자동 탁도 분석기 장치(Novomatics GmbH, 독일)를 적용했다.

[0280] 각 핫멜트 접착제 샘플(30g)을 높이 200mm, 외경 21.25mm, 내경 18.75mm 및 총 부피 53ml의 시험 튜브(Verrerie Souffle Mecanique S.A.에서 입수용이)에 넣었다. 샘플을 CHEMOTRONIC 장치로 180°C로 가열하고, 이어서 80°C로 냉각시켰다. 표 6은 적용된 장치 세팅을 보여준다.

표 6

[0281] 적용된 CHEMOTRONIC 자동 탁도 분석기 장치 세팅

온도 단계 1(--> 180°C)		온도 단계 2(180°C --> 80°C)	
외부 교반기 속도	15rpm	외부 교반기 속도	15rpm
외부 교반기 개시 온도	100°C	외부 교반기 정지 온도	100°C
최종 온도	180°C	최종 온도	80°C
유지 전 온도 편차	1.0°C	온도 경사	5.0 K/min

유지 시간	300s	유지 전 온도 편차	0.1°C
-------	------	------------	-------

[0282] CHEMOTRONIC 장치의 탁도 검출 시스템은 광투과율을 기반으로 한다. 원칙적으로, 탁도는 액체에 혼탁된 입자로 인한 흡수율에 의해 측정되고, 운점 및 정성적으로 비응화성 정도와 관련이 있을 수 있다. 용융된 핫멜트 접착제 샘플을 통한 온도 대비 광투과도는 80°C 내지 180°C의 온도 범위를 따라 측정했다. 그 결과 수득되는 관계는 그래프로 도시했다(도 1 내지 7 참조). 광투과도는 투과된 광%로 제시했고, 온도는 °C로 제공했다. 더 낮은 광투과율은 더 높은 탁도와 관련이 있고, 따라서 주어진 온도 값에서 또는 주어진 온도 범위를 따라 측정된 핫멜트 접착제 샘플의 더 낮은 응화성 정도 및 더 높은 운점 온도에 대한 지표인자로서 작용했다. 본 발명의 로진 에스테르는 더 높은 핫멜트 접착제 광투과율을 야기하여, 그 결과 수득되는 핫멜트 접착제는 비교적 더욱 응화성인 것으로 생각될 수 있다.

[0283] **핫멜트 접착제 포뮬레이션의 열스트레스 통과 온도 측정**

[0284] **열스트레스 시험 방법 설명**

[0285] 열 스트레스 또는 열 스트레스 내성은 스트레스를 받은 결합이 파손되는 온도로서 정의된다. 절단 열 스트레스는 US 8,076,407 B2(Ellis)에 기술된 방법과 약간 유사한 다음과 같은 프로토콜로 측정했다. 여기서, 절단력 하에 승온을 견디는 핫멜트의 능력은 내열성을 측정하는데 사용했다. 또한, 상기 상세한 설명에서 언급한 포장 전문가 협회(IoPP)에서 공개한 관련 열스트레스 방법 설명도 참조한다.

[0286] 1. 샘플 제조

[0287] A)튜브에 접착제 핫멜트 포뮬레이션을 충전하고, 177°C 오븐에서 30분 동안 예열시킨 뒤, 즉시 예열된 접착제 핫멜트 주입기구(gun)로 이동시켰다. 적용된 핫멜트 주입기구 세팅: 튜브 온도 177°C. 노즐 온도: 190°C. 노즐 크기: 0.8mm. 압력: 2.5bar.

[0288] B) 내부 라이너(170 g/m²), C-플루트(flute)(Wellenstoff/'파형 표면', 100g/m²), 중심 라이너(170g/m²), B-플루트(Wellenstoff/'파형 표면', 100g/m²) 및 외부 라이너(115g/m²)로 각각 이루어진 파형 보드지가 각각 이용되었다. 적용되는 접착제 포뮬레이션 마다 가장 긴 가장자리에 평행한 홈이 있는 두 장의 보드지 조각 5 세트를 사용했다. 접착제는 작은 조각(80x50mm)에 적용했고, 시험 동안 작은 조각의 위에 큰 조각(140x50mm, 천공된 구멍이 깊은 가장자리로부터 2cm 오프셋됨)이 적용되었다(도 8 및 도 9). 내부 라이너 보드지 면들을 이 시험에서 함께 결합시킨다. 접착제가 적용된 면 위에 깊은 가장자리로부터 2cm 오프셋된 작은 조각 위에 연필로 선을 그렸다.

[0289] C) 접착제는 40mm의 보드지 모서리로부터 오프셋을 가진 핫멜트 주입기구로부터 보드지 표면에 적용했다(도 9의 대시 선). 40mm 선을 따라 3mm의 접착제 비드 폭이 생성되었다. 구멍을 조작자쪽으로 향하게 하여 상부에 더 큰 보드지 조각을 즉시 적용했다. 결합 위에 100g 중량을 놓고 1분 동안 유지시켰다. 이 절차는 모든 시험 샘플에 대해 반복했다. 샘플은 기후조정실(평균 콘디셔닝 온도 23°C +/- 1°C(22°C 내지 24°C, 온도의 총 허용 변동성 23°C +/- 2°C(21°C 내지 25°C) 및 상대습도의 총 허용 변동성 50 +/- 5%(45% 내지 55%))에서 평균 상대습도 50 +/- 2%(48% 내지 52%) 하에 적어도 24시간 동안 조정한 후, 열 스트레스 내성 시험을 수행했다.

[0290] 2. 열 스트레스 내성 시험 방법 절차

[0291] 기후조정실(Binder GmbH, Tuttlingen, 독일)을 사용했다. 아교접착된 두 보드지 조각 중 깊은 보드 부분(도 9)을 랙(rack)에 한면에 클램프를 사용하고 반대면에 스테플러를 사용하여 결합시켰다(도 10). 이 작업은 한 시험에서 시험될 모든 샘플에 수행했다. 샘플이 부착된 랙을 뒤집어서 조심스럽게 기후조정실에 넣었다. 100g 중량을 큰 조각의 구멍에 조심스럽게 삽입했다. 기후조정실 문을 닫았다. 기후조정실을 설정 온도(38°C)까지 가열하고, 그 다음 온도를 10분 동안 일정하게 유지시켰다. 초기 10분 후 오븐 온도는 1°C/3분씩 상승시키고, 10분 동안 일정하게 두는 등으로 상승시키고, 즉 모든 가열 단계는 10분간 지속되는 1 단계 외에는 13분 동안 지속되었다. 이 시험은 모든 샘플이 파손될 때까지 지속되었다. 각 포뮬레이션의 샘플 80%(5개 중 4개)가 시험을 통과한 최고 온도는 열 스트레스 내성 통과 온도 결과로서 기록했다.

[0292] **핫멜트 접착제 포뮬레이션의 열 스트레스 통과 온도 결과**

[0293] HMA3형의 핫멜트 접착제 포뮬레이션은 표 7에 개략된 조성물을 사용하여 제조했다.

[0294] 핫멜트 접착제 조성물 1 내지 8의 열 스트레스 통과 온도는 전술한 방법에 따라 측정했다. 시험 결과는 표 8에

정리했다.

[0295] 비교를 위해 SYLVALITE™ RE 118, SYLVALITE™ RE 110L 및 SYLVALITE™ RE 105L을 표 8에 포함시켰다.

[0296] HMA3형의 각 접착제 포뮬레이션 샘플 5개를 앞서 설명한 열 스트레스 내성 통과 온도 결과가 산출된 한 실험으로 시험했다. 접착제 포뮬레이션마다 3회의 실험을 수행했고, 단 핫멜트 포뮬레이션 9번은 13회 실험을 수행했고, 핫멜트 포뮬레이션 1번 및 2번은 4회의 실험을 수행했으며, 핫멜트 포뮬레이션 8번은 2회의 실험을 수행했다. 핫멜트 포뮬레이션마다 수득된 열스트레스 내성 통과 온도 결과의 산술 평균을 계산하고, 포뮬레이션의 열 스트레스 내성 통과 온도로서, 표 8의 우측 컬럼에 제시된 표준 오차와 함께 기록했다.

표 7

HMA3형 핫멜트 접착제 조성을 개요

물질 종류	명칭	중량%
EVA 28% VA 함량	EVATANE™ 28-800	43
산화방지제	Irganox™ 1010	0.5
왁스	Sasolwax™ C80	20
로진 에스테르		36.5

표 8

표 7의 화학적 조성을 가진 시험된 HMA3형 핫멜트 접착제 포뮬레이션의 열스트레스 통과 온도 개요

HMA3형 핫멜트 포뮬레이션 번호	적용된 로진 에스테르	열 스트레스 통과 온도 산술 평균±표준오차(°C)
1	실시예 28	54.3±1.5
2	실시예 29	51.5±1.7
3	실시예 30	54.7±1.2
4	실시예 31	54.3±1.2
5	실시예 32	55.3±2.5
6	실시예 33	54.0±0.0
7	실시예 34	54.3±1.2
8	실시예 36	49.5±0.7
9	실시예 21 (SYLVALITE™ RE118)	52.9±1.0
10	SYLVALITE™ RE 110L	50.0±1.0
11	SYLVALITE™ RE 105L	50.3±0.6

[0299] 모든 문헌 및 본원에 인용된 DIN 및 ASTM 절차는 본원에 전문이 참고 인용된다.

[0300] 본 발명의 많은 변형과 변경은 당업자에게 자명하듯이 본 발명의 취지와 범위에서 벗어남이 없이 이루어질 수 있다. 후속 청구범위에 기재된 조성물 및 방법은 청구범위의 몇몇 관점들의 예시로서 여겨지는 본원에 기술된 특정 조성물 및 방법에 의해 범위가 제한되지 않는다. 기능적으로 등가인 임의의 조성물 및 방법은 청구범위에 속하는 것으로 생각한다. 본원에 제시되고 기술된 것외에 조성물 및 방법의 다양한 변형은 후속 청구범위에 속하는 것으로 생각되어야 한다. 또한, 본원에 개시된 특정한 대표 조성물 및 방법 단계만이 구체적으로 설명되었지만, 다른 조합의 조성물 및 방법 단계도 구체적으로 언급되지 않아도 후속 청구범위에 속하는 것으로 생각되어야 한다. 따라서, 단계, 요소, 성분 또는 구성요소들의 조합이 본원에 분명하게 언급될 수 있지만, 더 적지만 다른 조합의 단계, 요소, 성분 및 구성성분들도 분명하게 제시되지 않아도 포함된다.

[0301] 본원에 언급된 모든 문헌들은 전문이 참고 인용된다.

[0302] 본원에 예시적인 양태들을 검토 시, 추가 변형, 등가물 및 변경이 가능하다는 것은 당업자에게 명백할 수 있다. 실시예 및 명세서의 나머지 부분에 기재된 모든 부 및 퍼센트는 다른 언급이 없는 한 중량을 기준으로 한다. 또한, 명세서 또는 청구범위에 언급된 수의 모든 범위, 예컨대 특정한 세트의 성질, 측정 단위, 조건, 물리적 상태 또는 퍼센트를 나타내는 범위는 여기에 참고적으로 명백하게 문자상 포함하는 것이고, 그렇지 않다면 이러한 범위에 속하는 모든 수, 예컨대 그렇게 언급된 임의의 범위 내에서 임의의 서브세트의 수들도 포함한다. 예를

들어, 하위 범위 R_L 및 상위 범위 R_U 를 가진 수치 범위가 개시되는 경우, 이 범위에 속하는 임의의 수 R 은 구체적으로 개시된 것이다. 특히, 이 범위에 속하는 다음과 같은 수 R 은 구체적으로 개시된 것이다: $R = R_L + k(R_U - R_L)$, 여기서 k 는 1%부터 100% 범위에 속하여 1%씩 증가하는 변수이고, 예컨대 k 는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%이다. 게다가, 상기 계산된 바와 같이, R 의 임의의 두 값으로 표현되는 임의의 수치 범위도 구체적으로 개시된다. 여기에 제시되고 기술된 것 외에 본 발명의 임의의 변형은 상기 상세한 설명 및 후속 도면으로부터 당업자에게 자명할 것이다. 이러한 변형은 후속 청구범위에 속하는 것으로 생각되어야 한다. 여기에 인용된 모든 공보들은 전문이 참고 인용된 것이다.

[0303]

본원에 사용된 용어 "포함하는" 및 이의 변형들은 용어 "포함하는" 및 이의 변형들과 동의어로 사용되고, 개방적이며 비제한적인 용어이다. 용어 "포함하는" 및 "포함하는"은 다양한 양태들을 설명하기 위해 본원에 사용되고 있지만, 본 발명의 더욱 구체적인 양태를 제공하기 위해 "포함하는" 및 "포함하는" 대신에 용어 "본질적으로 이루어진" 및 "이루어진"이 사용될 수 있고, 개시되기도 한다. 명시된 것 외에, 본 명세서와 청구범위에 사용된 기하학, 치수 등을 나타내는 모든 숫자는 최소한 청구범위 등가주의의 적용을 제한하려는 시도로서가 아니라, 유효 숫자의 수와 통상의 반올림법에 비추어 설명하려는 것으로 이해되어야 한다.

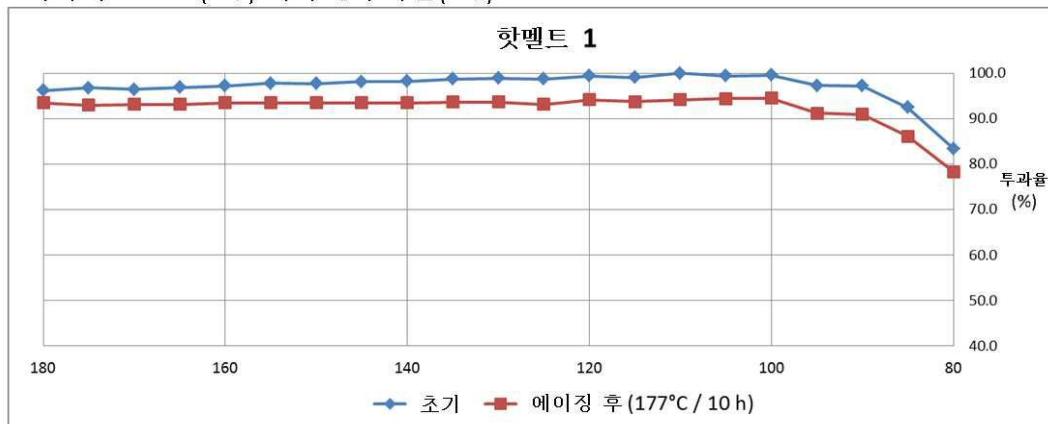
[0304]

다른 표시가 없는 한, 본원에 사용된 모든 기술 용어 및 과학 용어는 개시된 발명이 속하는 당업계의 숙련된 자에게 통상적으로 이해되는 의미와 같다. 본원에 인용된 공보 및 공보에 언급된 물질도 특히 참고 인용된다.

도면

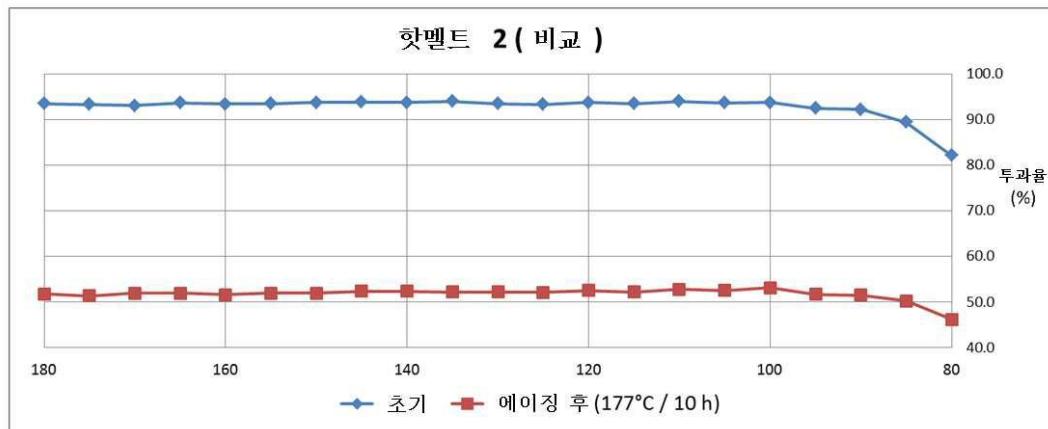
도면1

초기 및 에이징 후 핫멜트 1이 도시된 온도 범위(80 내지 180°C)를 따라
나타내는 온도(X축) 대비 광투과율(Y축)



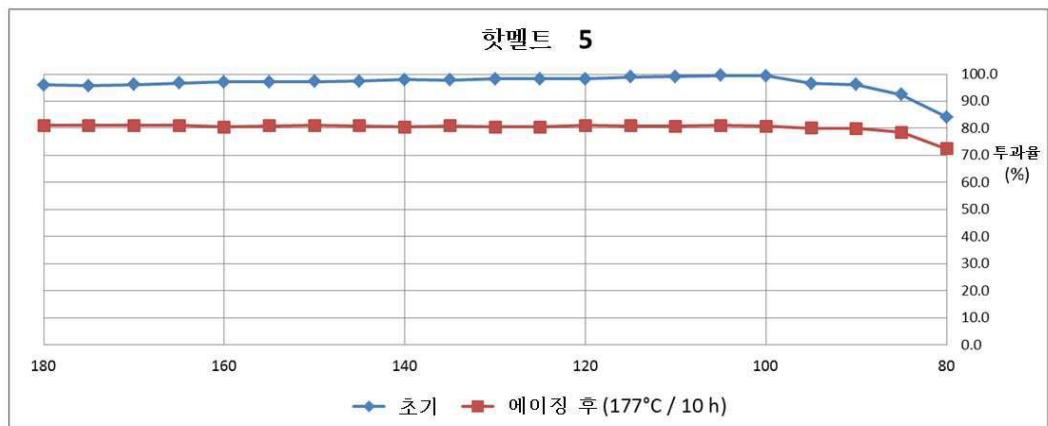
도면2

초기 및 에이징 후 핫멜트 2가 도시된 온도 범위(80 내지 180°C)를 따라
나타내는 온도(X축) 대비 광투과율(Y축)



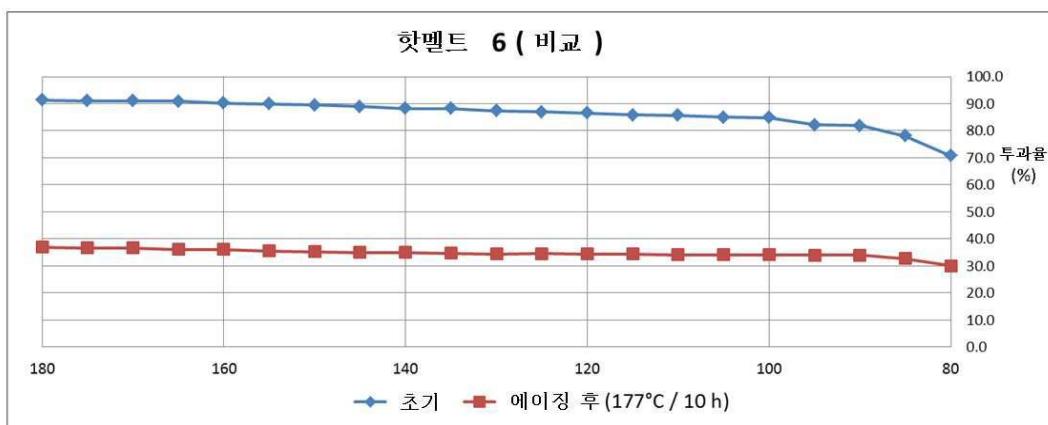
도면3

초기 및 에이징 후 핫멜트 5가 도시된 온도 범위(80 내지 180°C)를 따라
나타내는 온도(X축) 대비 광투과율(Y축)



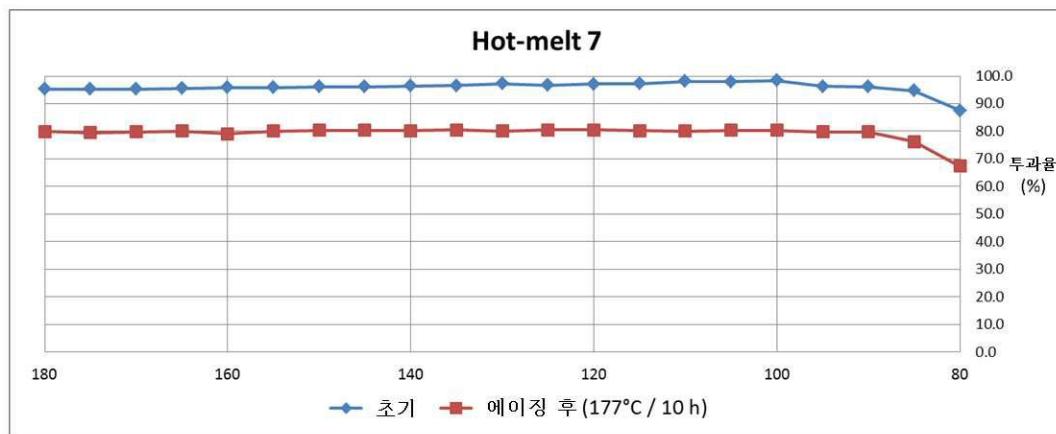
도면4

초기 및 에이징 후 핫멜트 6이 도시된 온도 범위(80 내지 180°C)를 따라
나타내는 온도(X축) 대비 광투과율(Y축)



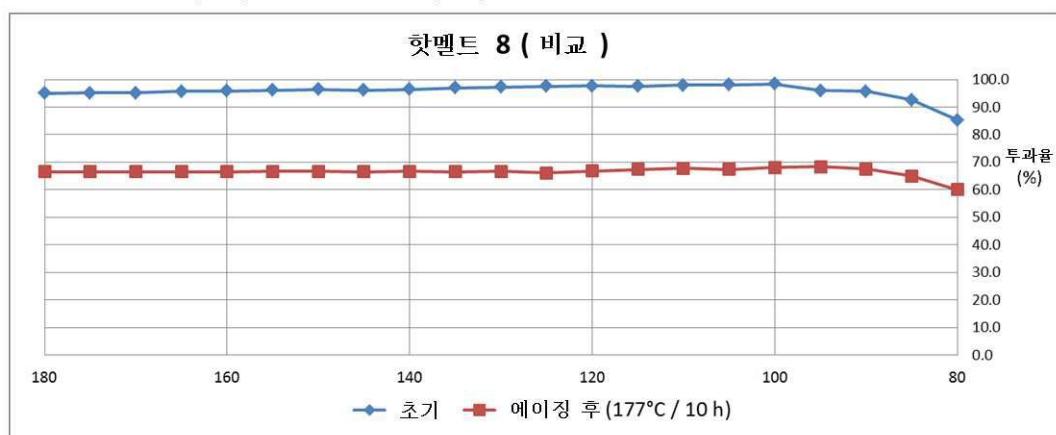
도면5

초기 및 에이징 후 핫멜트 7이 도시된 온도 범위(80 내지 180°C)를 따라
나타내는 온도(X축) 대비 광투과율(Y축)



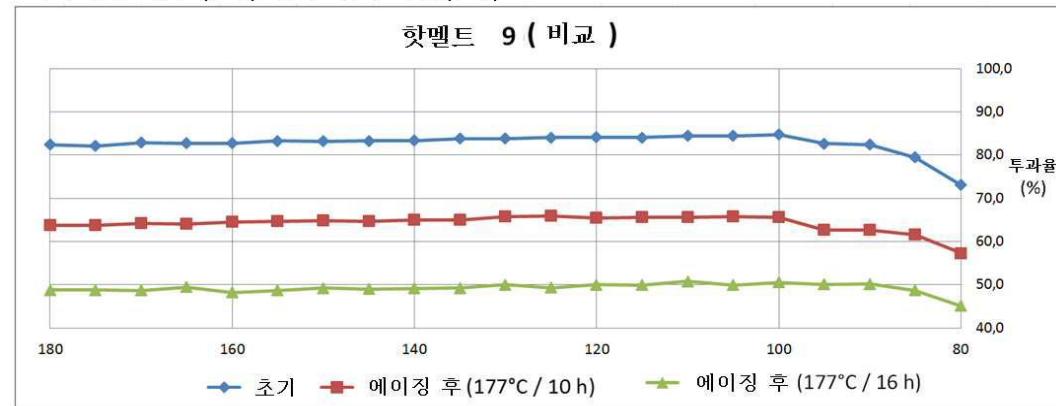
도면6

초기 및 에이징 후 핫멜트 8이 도시된 온도 범위(80 내지 180°C)를 따라
나타내는 온도(X축) 대비 광투과율(Y축)



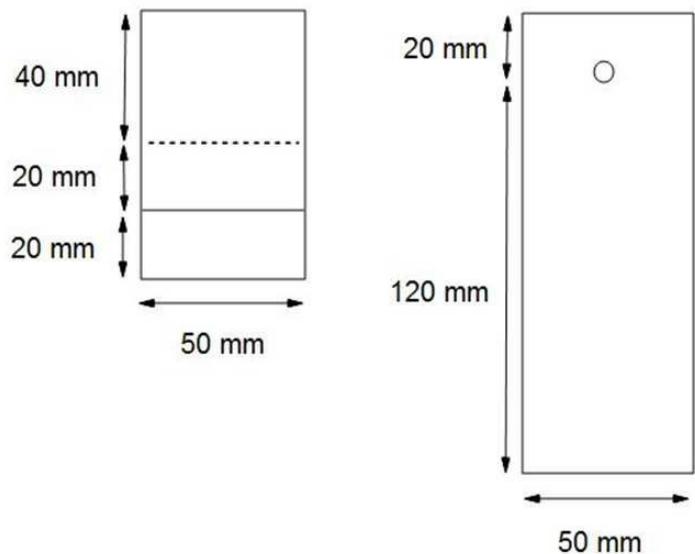
도면7

초기 및 에이징 후 핫멜트 9가 도시된 온도 범위(80 내지 180°C)를 따라
나타내는 온도(X축) 대비 광투과율(Y축)



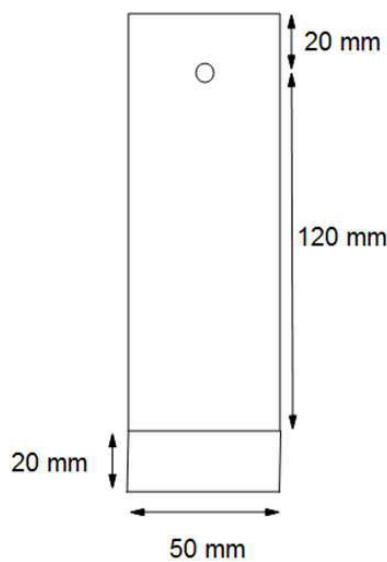
도면8

열스트레스 내성 시험에 적용된 보드지 치수



도면9

열스트레스 내성 시험에 적용된 아교접착된 보드지 조각,
더 큰 보드지 조각이 더 작은 보드지 조각에
부분적으로 덮혀 있다.



도면10

열 스트레스 내성 시험 동안 결합제 기후조정설에 위치한 100g 중량 및
아교접착된 보드지 조각의 측면

