

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0061378 (43) 공개일자 2016년05월31일
<hr/>		
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09F 1/04</i> (2006.01) <i>B01D 15/00</i> (2006.01) <i>C08L 93/04</i> (2006.01)	(71) 출원인 아리조나 케미칼 캄파니, 엘엘씨 미국 플로리다 (우편번호 32246) 잭슨빌 터치튼 로드 이스트 4600 스위트 1200	
(52) CPC특허분류 <i>C09F 1/04</i> (2013.01) <i>B01D 15/00</i> (2013.01)	(72) 발명자 윌리엄스, 폴, 에이. 미국 31410 조지아주 사바나 글로스터 로드 205 넬슨, 로이드, 에이. 미국 31410 조지아주 사바나 티크우드 드라이브 107 세브란스, 레이첼, 씨. 미국 31405 조지아주 사바나 906비 채텀 파크웨이 1699	
(21) 출원번호 10-2016-7010631		
(22) 출원일자(국제) 2014년09월26일 심사청구일자 없음		
(85) 번역문제출일자 2016년04월22일		
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/057691		
(87) 국제공개번호 WO 2015/048426 국제공개일자 2015년04월02일		
(30) 우선권주장 61/883,793 2013년09월27일 미국(US)	(74) 대리인 양영준, 김영	

전체 청구항 수 : 총 76 항

(54) 발명의 명칭 로진 에스테르의 제조 방법

(57) 요약

본원에는 로진 에스테르의 제조 방법이 제공된다. 방법은 로진 에스테르를 미세다공성 흡착제와 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 미세다공성 흡착제, 예컨대 활성탄으로의 처리는 로진 에스테르의 색을 개선시키는 것 (예를 들어, 로진 에스테르의 니트 가드너 색을 1의 가드너 색 단위 이상 감소시키는 것), 로진 에스테르 중 황의 농도를 감소시키는 것 (예를 들어, 로진 에스테르 중 황의 농도를 50 ppm 이상 감소시키는 것), 또는 그의 조합을 가능하게 한다. 본원에 기재된 방법에 의해 제조된 로진 에스테르뿐만 아니라, 그의 사용 방법이 또한 기재된다.

(52) CPC특허분류
C08L 93/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 로진을 알콜로 에스테르화하여 로진 에스테르를 형성시키는 것; 및
- (b) 로진 에스테르를 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 미세다공성 흡착제에 통과시키는 것을 포함하는, 로진 에스테르의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 로진이 톨유 로진, 검 로진, 우드 로진, 또는 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 로진을 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 로진이 톨유 로진을 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 로진 에스테르가 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 75 중량% 이상의 에스테르화 로진 산을 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 로진 에스테르에는 실질적으로 용매가 없는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 로진 에스테르가 25°C 에서 $1,000 \text{ cP}$ 이하의 점도를 갖는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b)가 로진 에스테르를 미세다공성 흡착제를 포함하는 고정상에 통과시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 0.05 mL/g 내지 0.4 mL/g 의 범위에 이르는 마이크로세공의 부피를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 0.1 mL/g 내지 1.25 mL/g 의 범위에 이르는 메조세공의 부피를 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 0.1 mL/g 내지 0.7 mL/g 의 범위에 이르는 매크로세공의 부피를 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 활성탄을 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 단계 (b)가 로진 에스테르를 활성탄을 포함하는 고정상에 통과시키는 것을 포함하고, 여기서 고정상이 추가적 탄소질 물질을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 단계 (b)가 로진 에스테르를 활성탄을 포함하는 고정상에 통과시키는 것을 포함하고, 여기서 고정상이 추가적 비탄소질 흡착제를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 추가적 비탄소질 흡착제가 실리카를 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 활성탄이 입상 활성탄을 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 활성탄이 상이한 평균 세공 크기를 갖는 2종 이상의 활성탄의 블렌드를 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 로진 에스테르가 승온에서 미세다공성 흡착제에 통과되는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 승온이 150℃ 내지 280℃의 범위에 이르는 것인 방법.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 승온이 180℃ 내지 240℃의 범위에 이르는 것인 방법.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 승온이 200℃ 내지 220℃의 범위에 이르는 것인 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 로진 에스테르가 로진 에스테르의 니트 가드너 색을 10% 이상 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과되는 것인 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 로진 에스테르가 로진 에스테르의 니트 가드너 색을 1의 가드너 색 단위 이상 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과되는 것인 방법.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 로진 에스테르가 로진 에스테르의 니트 가드너 색을 1 내지 2.5의 가드너 색 단위 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과되는 것인 방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 로진 에스테르가 황을 포함하고, 여기서 로진 에스테르가 로진 에스테르 중 황 농도를 50 ppm 이상 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과되는 것인 방법.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 로진 에스테르가 불활성 분위기 하에 미세다공성 흡착제에 통과되는 것인 방법.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 고정층 반응기 내에 배치되는 것인 방법.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 부피를 갖고, 로진 에스테르가 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과되고;

여기서 상기 부피 및 유량이 1.5시간 이상의 공상 접촉 시간을 산출하는데 효과적인 것인 방법.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 알콜이 다가 알콜을 포함하는 것인 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 다가 알콜이 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 만니톨, 및 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 로진 에스테르를 수소화하여 수소화된 로진 에스테르를 형성시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 수소화된 로진 에스테르가 70 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산을 포함하고, 여기서 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비가 1.3:1 내지 1:2.5의 범위에 이르는 것인 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 수소화된 로진 에스테르가 80 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산을 포함하는 것인 방법.

청구항 33

제31항 또는 제32항에 있어서, 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비가 1.3:1 내지 1:1.6의 범위에 이르는 것인 방법.

청구항 34

제31항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비가 1.2:1 내지 1:1.5의 범위에 이르는 것인 방법.

청구항 35

제30항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 수소화된 로진 에스테르가 4 이하의 가드너 색을 갖는 것인 방법.

청구항 36

제30항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 수소화된 로진 에스테르가 1.5 이하의 가드너 색을 갖는 것인 방법.

청구항 37

제30항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 수소화된 로진 에스테르가 3시간의 기간 동안 160℃의 온도로 가열될 경우 5 이하의 가드너 색을 보유하는 것인 방법.

청구항 38

제30항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 수소화된 로진 에스테르가 400 ppm 미만의 황을 포함하는 것인 방

법.

청구항 39

제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 에스테르화 단계 (a) 전에 로진을 불균등화시키는 것을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 40

(a) 로진을 알콜로 에스테르화하여 로진 에스테르를 형성시키는 것; 및

(b) 로진 에스테르를 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적, 0.05 mL/g 내지 0.4 mL/g 의 범위에 이르는 마이크로세공의 부피, 0.1 mL/g 내지 1.25 mL/g 의 범위에 이르는 메조세공의 부피, 및 0.1 mL/g 내지 0.7 mL/g 의 범위에 이르는 매크로세공의 부피를 갖는 미세다공성 흡착제와 접촉시키는 것

을 포함하는, 로진 에스테르의 제조 방법.

청구항 41

제40항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 활성탄을 포함하는 것인 방법.

청구항 42

(a) 로진을 알콜로 에스테르화하여 로진 에스테르를 형성시키는 것; 및

(b) 로진 에스테르를 활성탄을 포함하는 고정상에 통과시키는 것

을 포함하는, 로진 에스테르의 제조 방법.

청구항 43

(a) 70 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산을 포함하고, 여기서 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비가 1.3:1 내지 1:2.5의 범위에 이르는 것인 로진 에스테르; 및

(b) $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 미세다공성 흡착제

를 포함하는 조성물.

청구항 44

제42항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 활성탄을 포함하는 것인 조성물.

청구항 45

(a) 로진을 알콜로 에스테르화하여 로진 에스테르를 형성시키는 것;

(b) 로진 에스테르를 활성탄을 포함하는 고정상에 통과시키는 것; 및

(c) 로진 에스테르를 수소화하여 수소화된 로진 에스테르를 형성시키는 것

을 포함하는 방법에 의해 제조된 수소화된 로진 에스테르.

청구항 46

로진 에스테르를 활성탄을 포함하는 고정상에 통과시키는 것을 포함하는, 로진 에스테르의 가드너 색을 감소시키는 방법.

청구항 47

(a) 로진을 활성탄을 포함하는 고정상에 통과시키는 것; 및

(b) 로진을 알콜로 에스테르화하여 로진 에스테르를 형성시키는 것

을 포함하는, 로진 에스테르의 제조 방법.

청구항 48

제47항에 있어서, 로진 에스테르를 수소화하여 수소화된 로진 에스테르를 형성시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 49

제47항 또는 제48항에 있어서, 단계 (a) 전에 로진을 불균등화시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 50

제47항 내지 제49항 중 어느 한 항에 있어서, 로진이 톨유 로진, 검 로진, 우드 로진, 또는 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 로진을 포함하는 것인 방법.

청구항 51

제47항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 로진이 톨유 로진을 포함하는 것인 방법.

청구항 52

제47항 내지 제51항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (a)가 로진을 미세다공성 흡착제를 포함하는 고정상에 통과시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 53

제47항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 0.05 mL/g 내지 0.4 mL/g의 범위에 이르는 마이크로세공의 부피를 포함하는 것인 방법.

청구항 54

제47항 내지 제53항 중 어느 한 항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 0.1 mL/g 내지 1.25 mL/g의 범위에 이르는 메조세공의 부피를 포함하는 것인 방법.

청구항 55

제47항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 0.1 mL/g 내지 0.7 mL/g의 범위에 이르는 매크로세공의 부피를 포함하는 것인 방법.

청구항 56

제47항 내지 제55항 중 어느 한 항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 활성탄을 포함하는 것인 방법.

청구항 57

제56항에 있어서, 단계 (a)가 로진을 활성탄을 포함하는 고정상에 통과시키는 것을 포함하고, 여기서 고정상이 추가적 탄소질 물질을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 58

제56항에 있어서, 단계 (a)가 로진을 활성탄을 포함하는 고정상에 통과시키는 것을 포함하고, 여기서 고정상이 추가적 비탄소질 흡착제를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 59

제58항에 있어서, 추가적 비탄소질 흡착제가 실리카를 포함하는 것인 방법.

청구항 60

제56항 내지 제59항 중 어느 한 항에 있어서, 활성탄이 입상 활성탄을 포함하는 것인 방법.

청구항 61

제56항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 활성탄이 상이한 평균 세공 크기를 갖는 2종 이상의 활성탄의 블렌드를 포함하는 것인 방법.

청구항 62

제47항 내지 제61항 중 어느 한 항에 있어서, 로진이 승온에서 미세다공성 흡착제에 통과되는 것인 방법.

청구항 63

제62항에 있어서, 승온이 150℃ 내지 280℃의 범위에 이르는 것인 방법.

청구항 64

제62항 또는 제63항에 있어서, 승온이 180℃ 내지 240℃의 범위에 이르는 것인 방법.

청구항 65

제62항 내지 제64항 중 어느 한 항에 있어서, 승온이 200℃ 내지 220℃의 범위에 이르는 것인 방법.

청구항 66

제47항 내지 제65항 중 어느 한 항에 있어서, 로진이 로진의 니트 가드너 색을 10% 이상 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과되는 것인 방법.

청구항 67

제47항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, 로진이 로진의 니트 가드너 색을 1의 가드너 색 단위 이상 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과되는 것인 방법.

청구항 68

제47항 내지 제67항 중 어느 한 항에 있어서, 로진이 로진의 니트 가드너 색을 1 내지 2.5의 가드너 색 단위 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과되는 것인 방법.

청구항 69

제47항 내지 제68항 중 어느 한 항에 있어서, 로진이 황을 포함하고, 여기서 로진이 로진 중 황 농도를 50 ppm 이상 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과되는 것인 방법.

청구항 70

제47항 내지 제69항 중 어느 한 항에 있어서, 로진이 불활성 분위기 하에 미세다공성 흡착제에 통과되는 것인 방법.

청구항 71

제47항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 고정층 반응기 내에 배치되는 것인 방법.

청구항 72

제47항 내지 제71항 중 어느 한 항에 있어서, 미세다공성 흡착제가 부피를 갖고, 로진이 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과되고;

여기서 상기 부피 및 유량이 1.5시간 이상의 공상 접촉 시간을 산출하는데 효과적인 것인 방법.

청구항 73

제47항 내지 제72항 중 어느 한 항에 있어서, 알콜이 다가 알콜을 포함하는 것인 방법.

청구항 74

제73항에 있어서, 다가 알콜이 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 만니톨, 및 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 75

500 ppm 이하의 황을 포함하는 비수소화된 톨유 로진 에스테르.

청구항 76

제50항에 있어서, 400 ppm 이하의 황을 포함하는 비수소화된 톨유 로진 에스테르.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 일반적으로 로진 에스테르의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다가 알콜로부터 유래된 로진 에스테르를 포함한 로진 에스테르는 50년 넘게 알려져 왔다. 예를 들어, 미국 특허 번호 1,820,265 (벤트(Bent) 등) 참조. 로진 에스테르는 전형적으로, 주로 로진 산으로서 공지된 이성질체 C₂₀ 트리시클릭 노노-카르복실산의 혼합물인 로진을, 알콜, 예컨대 글리세롤 또는 펜타에리트리톨과 반응시켜 형성된다. 생성된 로진 에스테르는 핫-멜트 및 감압 접착제에서의 점착 부여제, 고무 및 다양한 플라스틱용 개질제, 합성 고무용 유화제, 주입검용 기재 물질, 코팅 조성물, 예컨대 도로 표지용 페인트 및 잉크에서의 수지, 및 제지용 사이즈제를 포함한, 여러가지의 적용에서 첨가제로서 역할을 한다.

[0003] 많은 기존의 로진 에스테르는 많은 적용에 적합하지만, 특정 적용에 적합한 특성을 갖지 못한다. 특히, 많은 시판되는 로진 에스테르는 유색 (예를 들어, 황색 또는 황갈색)이고/거나 허용되지 않는 높은 황 함량을 가진다. 따라서, 개선된 색 (예를 들어, 무색 또는 거의 무색임) 및 감소된 황 함량을 나타내는 로진 에스테르에 대한 필요성이 계속되고 있다.

발명의 내용

[0004] 개요

[0005] 본원에는 로진 에스테르의 제조 방법이 제공된다. 방법은 로진 에스테르를 미세다공성 흡착제, 예컨대 활성탄과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 미세다공성 흡착제는 500 m²/g 내지 2000 m²/g의 범위에 이르는 표면적을 가질 수 있다. 미세다공성 흡착제로의 처리는 로진 에스테르의 색을 개선시키는 것 (예를 들어, 로진 에스테르의 니트 가드너 색(neat Gardner color)을 1의 가드너 색 단위 이상 감소시키는 것), 로진 에스테르 중 황의 농도를 감소시키는 것 (예를 들어, 로진 에스테르 중 황의 농도를 50 ppm 이상 감소시키는 것), 또는 그의 조합을 가능하게 한다.

[0006] 일부 실시양태에서, 로진 에스테르의 제조 방법은 (a) 로진을 알콜로 에스테르화하여 로진 에스테르를 형성시키는 것; 및 (b) 로진 에스테르를 500 m²/g 내지 2000 m²/g을 갖는 미세다공성 흡착제에 통과시키는 것을 포함할 수 있다. 방법은 로진 에스테르를 수소화하여 수소화된 로진 에스테르를 형성시키는 것, 로진을 에스테르화 반응 전에 불균등화시키는 것, 또는 그의 조합을 추가로 포함할 수 있다.

[0007] 에스테르화 단계 (a)는 로진을 적합한 알콜 및 임의로 에스테르화 촉매와 접촉시키고, 로진 및 알콜을 일정 기간 동안 및 적합한 조건 하에 반응시켜 로진 에스테르를 형성시키는 것을 포함할 수 있다. 로진은 톨유 로진, 검 로진, 우드 로진, 또는 그의 혼합물을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 로진은 톨유 로진을 포함한다. 특정 실시양태에서, 알콜은 다가 알콜을 포함한다. 다가 알콜은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 만니톨, 및 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0008] 로진 에스테르는 후속적으로 미세다공성 흡착제에 통과될 수 있다. 미세다공성 흡착제는 활성탄, 금속 산화물, 예컨대 알루미나, 지르코니아 및 실리카, 거대망상 이온 교환 수지, 제올라이트, 미세다공성 점토, 또는 그의

조합물을 포함할 수 있다. 특정 경우에, 미세다공성 흡착제는 0.05 mL/g 내지 0.4 mL/g의 범위에 이르는 마이크로세공의 부피, 0.1 mL/g 내지 1.25 mL/g의 범위에 이르는 메조세공의 부피, 0.1 mL/g 내지 0.7 mL/g의 범위에 이르는 매크로세공의 부피, 또는 그의 조합을 포함한다. 특정 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 활성탄, 예컨대 입상 활성탄 (GAC)을 포함한다.

[0009] 일부 실시양태에서, 로진 에스테르를 미세다공성 흡착제를 포함하는 고정상에 통과시킨다. 고정상을 임의의 적합한 용기, 예컨대 고정층 반응기 내에 배치하여, 로진 에스테르의 미세다공성 흡착제로의 처리를 용이하도록 할 수 있다. 로진 에스테르의 유량, 미세다공성 흡착제의 부피, 및/또는 미세다공성 흡착제의 조성을 특정 적용을 위한 목적하는 물리적 및 화학적 특성을 갖는 로진 에스테르를 제공하도록 선택할 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르는 로진 에스테르의 니트 가드너 색을 10% 이상 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과될 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 로진 에스테르의 니트 가드너 색을, ASTM D1544-04 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 1의 가드너 색 단위 이상 감소시키는데 (예를 들어, 로진 에스테르의 니트 가드너 색을 1 내지 2.5의 가드너 색 단위 감소시키는데) 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과될 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 로진 에스테르 중 황의 농도를 10% 이상 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과된다. 일부 실시양태에서, 미세다공성 흡착제의 부피 및 미세다공성 흡착제를 통한 로진 에스테르의 유량을 선택하여 1.5시간 이상의 공상 접촉 시간(empty bed contact time)을 제공한다.

[0010] 또한, (a) 로진을 미세다공성 흡착제에 통과시키는 것; 및 (b) 로진을 알콜로 에스테르화하여 로진 에스테르를 형성시키는 것을 포함할 수 있는, 로진 에스테르의 제조 방법이 제공된다. 이들 방법은 로진 에스테르를 수소화하여 수소화된 로진 에스테르를 형성시키는 것, 로진을 로진의 미세다공성 흡착제 (예를 들어, 활성탄)로의 처리 전에, 즉, 단계 (a) 전에, 불균등화시키는 것, 또는 그의 조합을 추가로 포함할 수 있다.

[0011] 본원에 기재된 방법에 의해 제조된 로진 에스테르뿐만 아니라, 그의 제조 방법이 또한 기재된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 상세한 설명

[0013] 본원에는 로진 에스테르의 제조 방법이 제공된다. 방법은 로진 에스테르를 미세다공성 흡착제, 예컨대 활성탄과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 미세다공성 흡착제는 500 m²/g 내지 2000 m²/g의 범위에 이르는 표면적을 가질 수 있다. 미세다공성 흡착제로의 처리는 로진 에스테르의 색을 감소시키는 것 (예를 들어, 로진 에스테르의 니트 가드너 색을 1의 가드너 색 단위 이상 감소시키는 것), 로진 에스테르 중 황의 농도를 감소시키는 것 (예를 들어, 로진 에스테르 중 황의 농도를 50 ppm 이상 감소시키는 것), 또는 그의 조합을 가능하게 한다.

[0014] 로진 에스테르를 임의의 적합한 방식으로 미세다공성 흡착제와 접촉시킬 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르 및 미세다공성 흡착제를 조합하여 슬러리를 형성시킬 수 있다. 미세다공성 흡착제는 슬러리에 존재하는 로진 에스테르의 중량을 기준으로, 0.01 중량% 내지 15 중량%의 범위에 이르는 양으로 슬러리에 존재할 수 있다. 특정 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 슬러리에 존재하는 로진 에스테르의 중량을 기준으로, 0.1 중량% 내지 5 중량%의 범위에 이르는 양으로 슬러리에 존재할 수 있다. 일부 경우에, 슬러리는 슬러리의 총 중량을 기준으로, 75 중량% 이상의 로진 에스테르 (예를 들어, 80 중량% 이상의 로진 에스테르, 85 중량% 이상의 로진 에스테르, 또는 90 중량% 이상의 로진 에스테르)를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 슬러리에는 실질적으로 용매가 없다 (즉, 슬러리는 슬러리의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 미만의 용매를 함유한다). 로진 에스테르를 미세다공성 흡착제와 접촉시키는 것은 또한 이하에 보다 상세히 논의되는 바와 같이, 로진 에스테르를 미세다공성 흡착제에 통과시키는 것을 포함할 수 있다. 로진 에스테르 및 미세다공성 흡착제를 로진 에스테르의 가드너 색을 감소시키는데 (예를 들어, 로진 에스테르의 니트 가드너 색을 1의 가드너 색 단위 이상 감소시키는데), 로진 에스테르 중 황의 농도를 감소시키는데 (예를 들어, 로진 에스테르 중 황의 농도를 50 ppm 이상 감소시키는데), 또는 그의 조합에 효과적인 일정 기간 동안 및 적합한 조건 (예를 들어, 승온) 하에 접촉시킬 수 있다.

[0015] 일부 실시양태에서, 로진 에스테르의 제조 방법은 (a) 로진을 알콜로 에스테르화하여 로진 에스테르를 형성시키는 것; 및 (b) 로진 에스테르를 미세다공성 흡착제에 통과시키는 것을 포함할 수 있다. 미세다공성 흡착제는 500 m²/g 내지 2000 m²/g의 범위에 이르는 표면적을 가질 수 있다. 방법은 로진 에스테르를 수소화하여 수소화된 로진 에스테르를 형성시키는 것, 로진을 에스테르화 반응 전에 불균등화시키는 것, 또는 그의 조합을 추가로

포함할 수 있다.

[0016] 에스테르화 단계 (a)는 로진을 적합한 알콜과 접촉시키고, 로진 및 알콜을 일정 기간 동안 및 적합한 조건 하에 반응시켜 조 로진 에스테르를 형성시키는 것을 포함할 수 있다. 로진을 에스테르화하기 위한 적합한 반응 조건은 관련 기술분야에 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 번호 5,504,152 (더글라스(Douglas) 등)를 참조하며, 이 특허는 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 적합한 반응 조건은 반응물의 성질 (예를 들어, 로진의 화학적 및 물리적 특성, 알콜의 정체(identity) 등) 및 생성된 로진 에스테르의 목적하는 화학적 및 물리적 특성을 포함한, 다수의 인자를 고려하여 선택할 수 있다. 예를 들어, 로진은 로진과 알콜의 열 반응에 의해 에스테르화될 수 있다. 에스테르화는 로진을 승온에서 (예를 들어, 30℃ 초과 내지 250℃의 온도에서) 알콜과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 에스테르화 단계 (a)는 용융 로진을 로진 에스테르를 형성 시키기에 적합한 일정 기간 동안 알콜 및 임의로 에스테르화 촉매와 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 에스테르화 반응은 로진을 15 이하의 산가를 갖는 로진 에스테르를 제공하는데 효과적인 일정 기간 동안 알콜 및 임의로 에스테르화 촉매와 접촉시키는 것을 포함한다.

[0017] 임의의 적합한 로진을 에스테르화 반응에서 사용할 수 있다. 콜로포니(colophony) 또는 그리스 피치(Greek pitch) (픽스 그레카(*Pix græca*))로도 칭해지는 로진은, 식물, 전형적으로, 침엽수류, 예컨대 송백류 (예를 들어, 피너스 팔루스트리스(*Pinus palustris*) 및 피너스 카리바에아(*Pinus caribaea*))의 고체 탄화수소 분비물이다. 로진은 로진 산의 혼합물을 포함할 수 있고, 여기서 로진의 정확한 조성은 부분적으로 식물 종에 따라 달라진다. 로진 산은 수와 위치가 다른 이중 결합을 함유하는 3개의 융합된 6-탄소 고리의 핵을 갖는 C₂₀ 융합-고리 모노카르복실 산이다. 로진 산의 예는 아비에트산, 네오아비에트산, 데히드로아비에트산, 디히드로아비에트산, 피마르산, 레보피마르산, 산다라코피마르산, 이소피마르산, 및 팔루스트르산을 포함한다. 천연 로진은 전형적으로, 소량의 다른 성분과 조합하여, 7 또는 8종의 로진 산의 혼합물로 이루어진다.

[0018] 로진은 시판되며, 올레오레진의 종류에 의해 (검 로진은 증류의 잔류물임), 소나무 그루터기의 추출에 의해 (우드 로진) 또는 톨유의 분별에 의해 (톨유 로진) 소나무로부터 수득될 수 있다. 톨유 로진, 검 로진, 우드 로진, 및 그의 혼합물을 포함한, 임의의 유형의 로진을 에스테르화 반응에서 사용할 수 있다. 특정 실시양태에서, 로진은 톨유 로진을 포함한다. 상업적 또는 천연 공급원으로부터 입수된 바와 같이 로진 에스테르의 형성을 위한 공급 원료로서 로진을 사용할 수 있다. 시판되는 로진의 예는 톨유 로진, 예컨대 아리조나 케미칼(Arizona Chemical)로부터 시판되는, 실바로스(SYLVAROS)® 90 및 실바로스® NCY를 포함한다. 대안으로, 로진을 로진 에스테르의 형성을 위한 공급 원료로서 그의 사용 전에 하나 이상의 정제 단계 (예를 들어, 감압 하에 증류, 추출, 및/또는 결정화)에 적용할 수 있다.

[0019] 모노알콜, 디올, 및 기타 폴리올을 포함한, 임의의 적합한 알콜을 에스테르화 반응에서 사용할 수 있다. 적합한 알콜의 예는 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 소르비톨, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아밀 알콜, 2-에틸 헥산을, 디글리세롤, 트리펜타에리트리톨, C₈-C₁₁ 분지형 또는 비분지형 알킬 알콜, 및 C₇-C₁₆ 분지형 또는 비분지형 아릴알킬알콜을 포함한다. 특정 실시양태에서, 알콜은 다가 알콜이다. 예를 들어, 다가 알콜은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 만니톨, 및 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 1종 초과와 알콜을 에스테르화 반응에서 사용한다. 특정 실시양태에서, 펜타에리트리톨, 및 글리세롤, 디펜타에리트리톨, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 및 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 추가적 알콜을 에스테르화 반응에서 사용한다.

[0020] 로진의 양에 대하여 에스테르화 반응에서 사용되는 알콜의 양은 알콜의 성질 및 생성된 로진 에스테르의 목적하는 화학적 및 물리적 특성에 따라 달라질 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진은 낮은 히드록실가를 갖는 생성된 로진 에스테르를 제조하도록 과량으로 제공된다. 예를 들어, 알콜은 존재하는 로진의 양에 대하여 히드록시 기의 몰 당량 미만이 반응에 존재하도록 하는 양으로 제공될 수 있다. 다른 실시양태에서, 알콜은 낮은 산가를 갖는 생성된 로진 에스테르를 제조하도록 과량으로 제공된다.

[0021] 관련 기술분야에 공지된 바와 같이, 촉매, 용매, 표백제, 안정화제, 및/또는 항산화제를 에스테르화 반응에 첨가할 수 있다. 적합한 촉매, 용매, 표백제, 안정화제, 및 항산화제는 관련 기술 분야에 공지되어 있고, 예를 들어, 미국 특허 번호 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 기재되어 있다. 일부

실시양태에서, 에스테르화 반응은 로진을 에스테르화 촉매의 존재하에 알콜과 접촉시키는 것을 포함한다. 적합한 에스테르화 촉매는 관련 기술분야에 공지되어 있고, 루이스(Lewis) 산 및 브뢴스테드-로우리 (Brønsted-Lowry) 산을 포함한다. 적합한 에스테르화 촉매의 예는 산성 촉매, 예컨대 아세트산, *p*-톨루엔술폰산, 및 황산; 알칼리성 금속 수산화물, 예컨대 수산화칼슘; 금속 산화물, 예컨대 산화칼슘, 산화마그네슘, 및 산화알루미늄; 및 기타 금속 염, 예컨대 염화철, 포름산칼슘, 및 포스포산칼슘 (예를 들어, 칼슘 비스-모노에틸(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질) 포스포네이트, 이르가녹스(IRGANOX)® 1425)을 포함한다.

[0022] 에스테르화 반응은 또한 로진을 활성탄의 존재하에 알콜과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응은 로진을 활성탄의 존재하에, 및 추가적 에스테르화 촉매의 부재하에 알콜과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 적합한 활성탄은, 예를 들어, 캐보트 노리트 아메리카즈, 인크.(Cabot Norit Americas, Inc.)로부터 노리트(NORIT)®라는 상표명으로 시판된다. 에스테르화 반응을 완료시키기 위해, 표준 방법, 예컨대 증류 및/또는 진공의 적용을 사용하여 반응기로부터 물을 제거할 수 있다.

[0023] 로진 에스테르는 후속적으로 미세다공성 흡착제에 통과될 수 있다. 로진 에스테르는 임의로 용매를 포함하여 미세다공성 흡착제의 통과를 용이하게 할 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 거의 또는 실질적으로 어떤 용매도 포함하지 않는다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 25 중량% 미만 (예를 들어, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 또는 5 중량% 미만)의 용매를 포함한다. 일부 실시양태에서, 미세다공성 흡착제에 통과된 로진 에스테르 중 에스테르화 로진 산의 농도는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 75 중량% 이상 (즉, 80 중량% 이상의 에스테르화 로진 산, 85 중량% 이상의 에스테르화 로진 산, 또는 90 중량% 이상의 에스테르화 로진 산)이다. 일부 실시양태에서, 미세다공성 흡착제에 통과된 로진 에스테르에는 실질적으로 용매가 없다 (예를 들어, 로진 에스테르는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 미만의 용매를 포함한다). 특정 실시양태에서, 미세다공성 흡착제에 통과된 로진 에스테르는 25°C에서 1,000 cP 이하의 점도를 갖는다.

[0024] 로진 에스테르는 승온에서 미세다공성 흡착제에 통과될 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 150°C 이상 (예를 들어, 160°C 이상, 170°C 이상, 180°C 이상, 190°C 이상, 200°C 이상, 210°C 이상, 220°C 이상, 230°C 이상, 240°C 이상, 250°C 이상, 260°C 이상, 또는 270°C 이상)의 온도에서 미세다공성 흡착제에 통과될 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 280°C 이하 (예를 들어, 270°C 이하, 260°C 이하, 250°C 이하, 240°C 이하, 230°C 이하, 220°C 이하, 210°C 이하, 200°C 이하, 190°C 이하, 180°C 이하, 170°C 이하, 또는 160°C 이하)의 온도에서 미세다공성 흡착제에 통과될 수 있다.

[0025] 로진 에스테르는 상기 기재된 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 온도에서 미세다공성 흡착제에 통과될 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르는 150°C 내지 280°C (예를 들어, 180°C 내지 240°C, 또는 200°C 내지 220°C)의 범위에 이르는 온도에서 미세다공성 흡착제에 통과될 수 있다.

[0026] 특정 실시양태에서, 로진 에스테르는 240°C 내지 280°C의 범위에 이르는 온도에서 미세다공성 흡착제, 예컨대 활성탄에 통과될 수 있다. 이들 온도에서, 로진 에스테르는 미세다공성 흡착제를 통과하는 동안 불균등화될 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 5 중량% 내지 20 중량%의 불균등화 (예를 들어, 6 중량% 내지 15 중량%의 불균등화, 또는 6 중량% 내지 10 중량%의 불균등화)를 유도하는데 효과적인 유량으로 240°C 내지 280°C의 범위에 이르는 온도에서 미세다공성 흡착제 (예를 들어, 활성탄)에 통과될 수 있다.

[0027] 미세다공성 흡착제는 흡착제로서 기능할 수 있고, 그로 인해 로진 에스테르의 색, 로진 에스테르 중 황의 농도, 또는 그의 조합을 감소시킬 수 있는 임의의 적합한 미세다공성 물질일 수 있다. 여러가지의 미세다공성 흡착제는 관련 기술분야에 공지되어 있고, 활성탄, 금속 산화물, 예컨대 알루미늄, 지르코니아 및 실리카, 거대망상 이온 교환 수지, 제올라이트, 및 미세다공성 점토를 포함한다.

[0028] 미세다공성 흡착제는 높은 표면적을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 500 m²/g 초과 (예를 들어, 600 m²/g 초과, 700 m²/g 초과, 800 m²/g 초과, 900 m²/g 초과, 1000 m²/g 초과, 1100 m²/g 초과, 1200 m²/g 초과, 1300 m²/g 초과, 1400 m²/g 초과, 1500 m²/g 초과, 1600 m²/g 초과, 1700 m²/g 초과, 1800 m²/g 초과, 또는 1900 m²/g 초과)의 표면적을 갖는다. 일부 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 2000 m²/g 이하 (예를 들어, 1900 m²/g 이하, 1850 m²/g 이하, 1800 m²/g 이하, 1750 m²/g 이하, 1700 m²/g 이하, 1650 m²/g 이하, 1600 m²/g 이하, 1550 m²/g 이하, 1500 m²/g 이하, 1450 m²/g 이하, 1400 m²/g 이하, 1350 m²/g 이하, 1300 m²/g 이하)의 표면적을 갖는다.

이하, 1250 m²/g 이하, 1200 m²/g 이하, 1150 m²/g 이하, 1100 m²/g 이하, 1050 m²/g 이하, 1000 m²/g 이하, 950 m²/g 이하, 900 m²/g 이하, 850 m²/g 이하, 800 m²/g 이하, 750 m²/g 이하, 700 m²/g 이하, 650 m²/g 이하, 600 m²/g 이하, 또는 550 m²/g 이하)의 표면적을 갖는다.

[0029] 미세다공성 흡착제는 상기 기재된 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 표면적을 가질 수 있다. 예를 들어, 미세다공성 흡착제는 500 m²/g 내지 2000 m²/g (예를 들어, 750 m²/g 내지 2000 m²/g, 1000 m²/g 내지 2000 m²/g, 1000 m²/g 내지 1750 m²/g, 또는 1000 m²/g 내지 1500 m²/g)의 범위에 이르는 표면적을 가질 수 있다.

[0030] 미세다공성 흡착제는 다양한 다공도를 가질 수 있다. 미세다공성 흡착제는 마이크로세공 (직경 <2 nm를 갖는 세공), 메조세공 (2 내지 50 nm의 직경을 갖는 세공), 마크로세공 (>50 nm의 직경을 갖는 세공), 또는 그의 조합물을 포함할 수 있다. 미세다공성 흡착제의 다공도는 물질에 존재하는 마이크로세공, 메조세공, 마크로세공, 또는 그의 조합물의 부피의 면에서 특성화될 수 있다.

[0031] 일부 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 0.05 mL/g 이상 (예를 들어, 0.1 mL/g 이상, 0.15 mL/g 이상, 0.2 mL/g 이상, 0.25 mL/g 이상, 0.3 mL/g 이상, 또는 0.35 mL/g 이상)의 마이크로세공을 포함한다. 일부 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 0.4 mL/g 이하 (예를 들어, 0.35 mL/g 이하, 0.3 mL/g 이하, 0.25 mL/g 이하, 0.2 mL/g 이하, 0.15 mL/g 이하, 또는 0.1 mL/g 이하)의 마이크로세공을 포함한다. 미세다공성 흡착제는 상기 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 마이크로세공의 부피를 포함할 수 있다. 예를 들어, 미세다공성 흡착제는 0.05 mL/g 내지 0.4 mL/g (예를 들어, 0.1 mL/g 내지 0.3 mL/g)의 범위에 이르는 마이크로세공의 부피를 포함할 수 있다.

[0032] 일부 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 0.1 mL/g 이상 (예를 들어, 0.15 mL/g 이상, 0.2 mL/g 이상, 0.25 mL/g 이상, 0.3 mL/g 이상, 0.35 mL/g 이상, 0.4 mL/g 이상, 0.45 mL/g 이상, 0.5 mL/g 이상, 0.55 mL/g 이상, 0.6 mL/g 이상, 0.65 mL/g 이상, 0.7 mL/g 이상, 0.75 mL/g 이상, 0.8 mL/g 이상, 0.85 mL/g 이상, 0.9 mL/g 이상, 0.95 mL/g 이상, 1.0 mL/g 이상, 1.05 mL/g 이상, 1.10 mL/g 이상, 1.15 mL/g 이상, 또는 1.20 mL/g 이상)의 메조세공을 포함한다. 일부 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 1.25 mL/g 이하 (예를 들어, 1.20 mL/g 이하, 1.15 mL/g 이하, 1.10 mL/g 이하, 1.05 mL/g 이하, 1.0 mL/g 이하, 0.95 mL/g 이하, 0.9 mL/g 이하, 0.85 mL/g 이하, 0.8 mL/g 이하, 0.75 mL/g 이하, 0.7 mL/g 이하, 0.65 mL/g 이하, 0.6 mL/g 이하, 0.55 mL/g 이하, 0.5 mL/g 이하, 0.45 mL/g 이하, 0.4 mL/g 이하, 0.35 mL/g 이하, 0.3 mL/g 이하, 0.25 mL/g 이하, 0.2 mL/g 이하, 또는 0.15 mL/g 이하)의 메조세공을 포함한다. 미세다공성 흡착제는 상기 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 메조세공의 부피를 포함할 수 있다. 예를 들어, 미세다공성 흡착제는 0.1 mL/g 내지 1.25 mL/g (예를 들어, 0.2 mL/g 내지 1.25 mL/g, 0.75 mL/g 내지 1.25 mL/g, 0.1 mL/g 내지 1.0 mL/g, 또는 0.2 mL/g 내지 0.9 mL/g)의 범위에 이르는 메조세공의 부피를 포함할 수 있다.

[0033] 일부 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 0.1 mL/g 이상 (예를 들어, 0.15 mL/g 이상, 0.2 mL/g 이상, 0.25 mL/g 이상, 0.3 mL/g 이상, 0.35 mL/g 이상, 0.4 mL/g 이상, 0.45 mL/g 이상, 0.5 mL/g 이상, 0.55 mL/g 이상, 0.6 mL/g 이상, 또는 0.65 mL/g 이상)의 마크로세공을 포함한다. 일부 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 0.7 mL/g 이하 (예를 들어, 0.65 mL/g 이하, 0.6 mL/g 이하, 0.55 mL/g 이하, 0.5 mL/g 이하, 0.45 mL/g 이하, 0.4 mL/g 이하, 0.35 mL/g 이하, 0.3 mL/g 이하, 0.25 mL/g 이하, 0.2 mL/g 이하, 또는 0.15 mL/g 이하)의 마크로세공을 포함한다. 미세다공성 흡착제는 상기 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 마크로세공의 부피를 포함할 수 있다. 예를 들어, 미세다공성 흡착제는 0.1 mL/g 내지 0.7 mL/g (예를 들어, 0.2 mL/g 내지 0.6 mL/g, 또는 0.25 mL/g 내지 0.55 mL/g)의 범위에 이르는 마크로세공의 부피를 포함할 수 있다.

[0034] 일부 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 메조세공의 부피 또는 마크로세공의 부피보다 더 큰 마이크로세공의 부피를 포함한다. 다른 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 마이크로세공의 부피 또는 마크로세공의 부피보다 더 큰 메조세공의 부피를 포함한다. 다른 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 마이크로세공의 부피 또는 메조세공의 부피보다 더 큰 마크로세공의 부피를 포함한다.

[0035] 일부 경우에, 미세다공성 흡착제 중 마이크로세공의 부피 대 미세다공성 흡착제 중 메조세공의 부피의 비는 1:7.5 내지 2:1의 범위에 이른다. 예를 들어, 미세다공성 흡착제 중 마이크로세공의 부피 대 미세다공성 흡착제 중 메조세공의 부피의 비는 1:5, 1:3.6, 1:2, 또는 1.5:1일 수 있다. 일부 경우에, 미세다공성 흡착제 중

메조세공의 부피 대 미세다공성 흡착제 중 마크로세공의 부피의 비는 1:2 내지 1:0.25의 범위에 이른다. 예를 들어, 미세다공성 흡착제 중 메조세공 대 미세다공성 흡착제 중 마크로세공의 부피의 비는 1:1.25, 1:0.6, 또는 1:1일 수 있다. 일부 경우에, 미세다공성 흡착제 중 마이크로세공 대 미세다공성 흡착제 중 마크로세공의 부피의 비는 1:5 내지 1:0.7의 범위에 이른다. 예를 들어, 미세다공성 흡착제 중 마이크로세공의 부피 대 미세다공성 흡착제 중 메조세공의 부피의 비는 1:3, 1:2.2, 1:2, 또는 1:0.83일 수 있다.

[0036] 특정 실시양태에서, 미세다공성 흡착제는 활성탄을 포함한다. 활성탄은 큰 내부 표면적 및 세공 부피를 발생시키기 위해 가공된 탄소의 미세결정질, 비흑연성 형태이다. 표면을 화학적으로 반응성으로 만드는 관능기 및 표면적을 포함한 다른 변수와 함께, 이들 특성은, 필요에 따라, 선택되어 활성탄의 흡착성에 영향을 줄 수 있다.

[0037] 적합한 활성탄은 관련 기술분야에 공지된 방법을 사용하여, 그 각각이 생성된 활성탄에 특정 품질을 부여하는, 다양한 탄소질 원료 물질로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 활성탄은 갈탄, 석탄, 뼈, 목재, 이탄, 종이 분쇄 폐기물 (리그닌), 및 다른 탄소질 물질, 예컨대 건과껍질로부터 제조할 수 있다. 활성탄은 물리적 활성화 (예를 들어, 탄소질 원료 물질의 탄화 후에 산화) 및 화학적 활성화를 포함한, 관련 기술분야에 공지된 여러가지의 방법을 사용하여 탄소질 원료 물질로부터 형성될 수 있다.

[0038] 분말 활성탄 (PAC; 크기가 1.0 mm 미만인 활성탄의 분말 또는 미세 입자를 함유하는 활성탄의 미립자 형태), 입상 활성탄 (GAC), 압출 활성탄 (EAC; 결합제와 융합되어 여러가지의 형상으로 압출된 분말 활성탄), 비드 활성탄 (BAC), 및 활성탄 섬유를 포함한, 활성탄의 여러가지의 형태가 사용될 수 있다. 활성탄의 적합한 형태는 촉매 활성의 그의 목적하는 수준뿐만 아니라 공정의 고려 사항 (예를 들어, 분리의 용이성)을 고려하여 선택될 수 있다. 적합한 활성탄은 목재 PAC, 예컨대 노리트® CA1, 노리트® CA3, 다르코(DARCO)® KB-G, 및 다르코® KB-M; 목재 GAC, 예컨대 노리트® C GRAN; 석탄 PAC, 예컨대 노리트® PAC 200; 석탄 GAC, 예컨대 노리트® GAC 300; 및 기타 탄소 공급원으로부터 유래된 스틱 활성 PAC, 예컨대 다르코® G-60을 포함하고, 이들 모두가 캐보트 노리트 아메리카즈, 인크.로부터 시판된다.

[0039] 일부 실시양태에서, 활성탄은 입상 활성탄 (GAC)을 포함한다. GAC는 미국 표준 시브 시리즈(United States Standard Sieve Series)를 기준으로, 4 메시 내지 325 메시 범위에 이르는 입자 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, GAC는 미국 표준 시브 시리즈를 기준으로, 4 메시 이하의 입자 크기를 가질 수 있고, 여기서 99.5% 이상의 활성탄은 다음의 최고 한도치 미만 (예를 들어, 5 메시 이하의 입자 크기, 6 메시 이하의 입자 크기, 7 메시 이하의 입자 크기, 8 메시 이하의 입자 크기, 10 메시 이하의 입자 크기, 12 메시 이하의 입자 크기, 14 메시 이하의 입자 크기, 16 메시 이하의 입자 크기, 18 메시 이하의 입자 크기, 20 메시 이하의 입자 크기, 25 메시 이하의 입자 크기, 30 메시 이하의 입자 크기, 35 메시 이하의 입자 크기, 40 메시 이하의 입자 크기, 45 메시 이하의 입자 크기, 50 메시 이하의 입자 크기, 60 메시 이하의 입자 크기, 70 메시 이하의 입자 크기, 80 메시 이하의 입자 크기, 100 메시 이하의 입자 크기, 120 메시 이하의 입자 크기, 140 메시 이하의 입자 크기, 170 메시 이하의 입자 크기, 200 메시 이하의 입자 크기, 230 메시 이하, 또는 270 메시 이하의 입자 크기)이다. 일부 실시양태에서, GAC는 미국 표준 시브 시리즈를 기준으로 325 메시 이상의 최소 입자 크기를 가질 수 있고, 여기서 99.5% 이상의 활성탄은 다음의 최저 한도치 초과 (예를 들어, 270 메시 이상의 최소 입자 크기, 230 메시 이상의 최소 입자 크기, 200 메시 이상의 최소 입자 크기, 170 메시 이상의 최소 입자 크기, 140 메시 이상의 최소 입자 크기, 120 메시 이상의 최소 입자 크기, 100 메시 이상의 최소 입자 크기, 80 메시 이상의 최소 입자 크기, 70 메시 이상의 최소 입자 크기, 60 메시 이상의 최소 입자 크기, 50 메시 이상의 최소 입자 크기, 45 메시 이상의 최소 입자 크기, 40 메시 이상의 최소 입자 크기, 35 메시 이상의 최소 입자 크기, 30 메시 이상의 최소 입자 크기, 25 메시 이상의 최소 입자 크기, 20 메시 이상의 최소 입자 크기, 18 메시 이상의 최소 입자 크기, 16 메시 이상의 최소 입자 크기, 14 메시 이상의 최소 입자 크기, 12 메시 이상의 최소 입자 크기, 10 메시 이상의 최소 입자 크기, 8 메시 이상의 최소 입자 크기, 7 메시 이상의 최소 입자 크기, 6 메시 이상의 최소 입자 크기, 또는 4 메시 이상의 최소 입자 크기)이다.

[0040] GAC는 최소 입자 크기 중 어느 한 크기 내지 상기 기재된 최대 입자 크기 중 어느 한 크기의 범위에 이르는 평균 입자 크기를 가질 수 있고, 여기서 99.5% 이상의 활성탄은 최소 입자 크기 및 최대 입자 크기 내의 입자 크기를 갖는다. 일부 실시양태에서, GAC는 4x325의 명목 메시 크기 (예를 들어, 10x20, 12x20, 12x40, 40x80, 80x325, 또는 10x325 메시의 명목 메시 크기)를 가질 수 있다.

[0041] 활성탄 중 마이크로세공의 부피 대 활성탄 중 메조세공의 부피 대 활성탄 중 마크로세공의 부피의 비는 1.5:1:1.25일 수 있다. 한 실시양태에서, 활성탄은 0.3 mL/g의 마이크로세공, 0.2 mL/g의 메조세공, 및 0.25 mL/g의 마크로세공의 부피를 갖는 스틱 활성 역청탄 활성탄을 포함한다.

- [0042] 활성탄 중 마이크로세공의 부피 대 활성탄 중 메조세공의 부피 대 활성탄 중 매크로세공의 부피의 비는 1:5:3일 수 있다. 한 실시양태에서, 활성탄은 0.1 mL/g의 마이크로세공, 0.5 mL/g의 메조세공, 및 0.3 mL/g의 매크로세공의 부피를 갖는 스팀 활성 갈탄 활성탄을 포함한다.
- [0043] 활성탄 중 마이크로세공의 부피 대 활성탄 중 메조세공의 부피 대 활성탄 중 매크로세공의 부피의 비는 1:2:2일 수 있다. 한 실시양태에서, 활성탄은 0.2 mL/g의 마이크로세공, 0.4 mL/g의 메조세공, 및 0.4 mL/g의 매크로세공의 부피를 갖는 스팀 활성 이탄 활성탄을 포함한다.
- [0044] 활성탄 중 마이크로세공의 부피 대 활성탄 중 메조세공의 부피 대 활성탄 중 매크로세공의 부피의 비는 1:3.6:2.2일 수 있다. 한 실시양태에서, 활성탄은 0.25 mL/g의 마이크로세공, 0.9 mL/g의 메조세공, 및 0.55 mL/g의 매크로세공의 부피를 갖는 스팀 활성 목재 활성탄을 포함한다.
- [0045] 작은 및 중간 크기의 분자를 흡착하는 활성탄의 능력은 활성탄의 메틸렌 블루 흡착 수준을 측정함으로써 정량적으로 평가할 수 있다. 일부 실시양태에서, 활성탄은 g/100 g으로 측정된, 20 g/100 g 이상 (예를 들어, 21 g/100 g 이상, 22 g/100 g 이상, 23 g/100 g 이상, 24 g/100 g 이상, 25 g/100 g 이상, 26 g/100 g 이상, 또는 27 g/100 g 이상)의 메틸렌 블루 흡수를 갖는다. 일부 실시양태에서, 활성탄은 28 g/100 g 이하 (예를 들어, 27 g/100 g 이하, 26 g/100 g 이하, 25 g/100 g 이하, 24 g/100 g 이하, 23 g/100 g 이하, 22 g/100 g 이하, 또는 21 g/100 g 이하)의 메틸렌 블루 흡수를 갖는다.
- [0046] 활성탄은 상기 기재된 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 메틸렌 블루 흡수를 가질 수 있다. 예를 들어, 활성탄은 20 g/100 g 내지 28 g/100 g (예를 들어, 20 g/100 g 내지 25 g/100 g)의 범위에 이르는 메틸렌 블루 흡수를 가질 수 있다.
- [0047] 활성탄은 다양한 표면 화학을 나타낼 수 있다. 활성탄은 그들을 활성화시키는데 사용된 제조 공정의 결과로서, 알칼리성, 중성, 또는 산성일 수 있다. 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응에서 촉매로서 사용된 활성탄은 산성이다 (즉, 활성탄의 물 추출물의 pH는 ASTM D3838-05에 기재된 방법을 사용하여 측정된 바, 7 미만이다). 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응에서 촉매로서 사용된 활성탄의 물 추출물의 pH는 ASTM D3838-05에 기재된 방법을 사용하여 측정된 바, 8.0 이하 (예를 들어, 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. 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응에서 촉매로서 사용된 활성탄의 물 추출물의 pH는 ASTM D3838-05에 기재된 방법을 사용하여 측정된 바, 1.5 이상 (예를 들어, 2.0 이상, 2.5 이상, 3.0 이상, 3.5 이상, 4.0 이상, 4.5 이상, 5.0 이상, 5.5 이상, 6.0 이상, 6.5 이상, 7.0 이상, 또는 7.5 이상)이다.
- [0048] 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 미세다공성 흡착제 (예를 들어, 활성탄)를 포함하는 고정상에 통과된다. 고정상을 임의의 적합한 용기 내에 배치하여 로진 에스테르의 미세다공성 흡착제로의 처리를 용이하도록 할 수 있다. 일부 경우에, 고정상은 고정층 반응기 내에 배치된다. 이들 실시양태에서, 로진 에스테르는 에스테르화 후에 고정층 반응기에 통과될 수 있다. 로진 에스테르 조성물은 불활성 분위기, 예컨대 질소 분위기 하에 고정상에 통과될 수 있다. 압력을 인가하여 로진 에스테르의 고정상 유동을 용이하게 할 수 있고, 여기서 인가된 압력을 달리하여 고정상을 통한 로진 에스테르의 유량을 제어한다. 고정상은 단일 미세다공성 흡착제 또는 2종 이상의 미세다공성 흡착제를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 고정상은 상이한 평균 세공 크기를 갖는 2종 이상의 활성탄의 블렌드를 포함한다. 일부 실시양태에서, 고정상은 활성탄을 1종 이상의 추가적 성분과 조합하여 포함한다. 예를 들어, 고정상은 추가적 탄소질 물질 (예를 들어, 이탄), 추가적 비탄소질 미세다공성 흡착제 (예를 들어, 실리카, 제올라이트, 점토, 알루미나, 또는 그의 조합물), 또는 그의 조합물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0049] 로진 에스테르와 미세다공성 흡착제와의 접촉 시간은 공상 접촉 시간 (EBCT)의 계산에 의해 정의될 수 있다. 미세다공성 흡착제의 EBCT는 이하에 수학적식에 의해 정의된다.

$$EBCT = \frac{(7.48 \times V)}{Q}$$

[0050]

[0051] 상기 식에서, EBCT는 미세다공성 흡착제의 공상 접촉 시간 (분 단위)이고; V는 미세다공성 흡착제의 부피 (입방 피트 단위)이고; Q는 미세다공성 흡착제를 통한 로진 에스테르의 유량 (분당 갤론 단위)이다. 일부 실시양태에서, 미세다공성 흡착제의 부피 및 미세다공성 흡착제를 통한 로진 에스테르의 유량은 1.5시간 이상 (예를 들어, 2시간 이상, 2.5시간 이상, 3시간 이상, 4시간 이상, 5시간 이상, 6시간 이상, 8시간 이상, 10시간 이상, 12시간

간 이상, 18시간 이상, 또는 24시간 이상)의 공상 접촉 시간을 산출하는데 효과적이다.

[0052] 로진 에스테르는 ASTM D1544-04 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 로진 에스테르의 니트 가드너 색을 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 로진 에스테르의 니트 가드너 색을 10% 이상 (예를 들어, 15% 이상, 20% 이상, 25% 이상, 30% 이상, 35% 이상, 40% 이상, 45% 이상, 50% 이상) 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과된다. 로진 에스테르는 로진 에스테르의 니트 가드너 색을, ASTM D1544-04 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 1의 가드너 색 단위 이상 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과될 수 있다. 특정 실시양태에서, 로진 에스테르는 로진 에스테르의 니트 가드너 색을 1 내지 2.5의 가드너 색 단위 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과된다.

[0053] 로진 에스테르는 로진 에스테르 중 황 및/또는 황 함유 화합물의 농도를 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과될 수 있다. 로진 에스테르의 황 함량은 ASTM D5453-05에 기재된 표준 방법을 사용하여 안테크(ANTEK)® 9000 황 분석기로 측정할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 로진 에스테르 중 황의 농도를 10% 이상 (예를 들어, 15% 이상, 20% 이상, 25% 이상, 30% 이상, 35% 이상, 40% 이상, 45% 이상, 50% 이상, 또는 그 초과) 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과된다. 로진 에스테르는 로진 에스테르 중 황의 농도를 50 ppm 이상 (예를 들어, 100 ppm 이상, 150 ppm 이상, 200 ppm 이상, 250 ppm 이상, 또는 300 ppm 이상) 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제에 통과될 수 있다.

[0054] 미세다공성 흡착제를 통한 로진 에스테르에 적합한 유량은 생성된 로진 에스테르의 목적하는 특성 (예를 들어, 로진 에스테르 중 황 및/또는 황 함유 화합물의 목적하는 농도, 로진 에스테르의 목적하는 가드너 색, 또는 그의 조합), 미세다공성 흡착제와의 접촉 전에 로진 에스테르의 특성 (예를 들어, 미세다공성 흡착제와의 접촉 전에 로진 에스테르 중 황 및/또는 황 함유 화합물의 농도, 미세다공성 흡착제와의 접촉 전에 로진 에스테르의 가드너 색, 또는 그의 조합), 미세다공성 흡착제의 목적하는 공상 접촉 시간, 미세다공성 흡착제의 부피, 및 그의 조합을 포함한, 다수의 인자를 고려하여 선택할 수 있다. 일부 실시양태에서, 방법은 미세다공성 흡착제와의 접촉 전에 로진 에스테르 중 황 및/또는 황 함유 화합물의 농도 및/또는 가드너 색, 및/또는 미세다공성 흡착제와의 접촉 후에 로진 에스테르 중 황 및/또는 황 함유 화합물의 농도 및/또는 가드너 색을 측정하고, 가드너 색에서의 목적하는 감소, 황 및/또는 황 함유 화합물의 농도에서의 목적하는 감소, 또는 그의 조합이 달성될 때까지 미세다공성 흡착제를 통한 로진 에스테르의 유량을 조정하는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르의 제조 방법은 로진 에스테르를 수소화하여 수소화된 로진 에스테르를 형성시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 수소화 반응은 로진 에스테르를 일정 기간 동안 및 적합한 조건 하에 수소화 촉매와 접촉시켜 수소화된 로진 에스테르를 형성시키는 것을 포함할 수 있다. 로진 에스테르의 수소화 방법은 관련 기술분야에 공지되어 있다. 수소화 반응은 수소화 촉매, 예컨대 불균질 수소화 촉매 (예를 들어, 팔라듐 촉매, 예컨대 탄소상 담지된 Pd (Pd/C), 백금 촉매, 예컨대 PtO₂, 니켈 촉매, 예컨대 라니 니켈(Raney Nickel) (Ra-Ni), 로듐 촉매, 또는 루테튬 촉매)를 사용하여 수행할 수 있다. 일부 경우에, 수소화 촉매는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 0.25 중량% 내지 5 중량%의 범위에 이르는 양으로 존재할 수 있다. 수소화를 위한 수소 공급원은 수소 (H₂) 또는 반응 조건 하에 수소를 발생시킬 수 있는 화합물, 예컨대 포름산, 이소프로판올, 시클로헥센, 시클로헥사디엔, 디이미드, 또는 히드라진일 수 있다.

[0055] 수소화 반응은 승온, 증압, 또는 그의 조합에서 수행할 수 있다. 예를 들어, 수소화 반응은 150℃ 내지 300℃ (예를 들어, 180℃ 내지 280℃, 180℃ 내지 240℃, 200℃ 내지 280℃, 또는 220℃ 내지 260℃)의 범위에 이르는 온도에서 수행할 수 있다. 수소화 반응은 250 내지 2000 psi (예를 들어, 250 내지 1450 psi, 250 내지 650 psi, 또는 350 내지 550 psi)의 범위에 이르는 압력에서 수행할 수 있다. 수소화는 로진 에스테르를 미세다공성 흡착제와 접촉시키는 것 전에, 동안에, 및/또는 후에 수행할 수 있다. 특정 실시양태에서, 수소화는 로진 에스테르를 미세다공성 흡착제와 접촉시킨 후에 수행할 수 있다.

[0056] 임의로 용매는 수소화 반응에서 존재할 수 있다. 특정 실시양태에서, 수소화 반응에서 수소화된 로진 에스테르는 25 중량% 미만의 용매를 포함한다. 일부 실시양태에서, 수소화 반응에서 수소화된 로진 에스테르 중 에스테르화 로진 산의 농도는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로 75 중량% 이상이다. 일부 실시양태에서, 수소화 반응에서 수소화된 로진 에스테르에는 실질적으로 용매가 없다 (예를 들어, 로진 에스테르는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 미만의 용매를 포함한다). 특정 실시양태에서, 수소화 반응에서 수소화된 로진 에스테르는 25℃에서 1,000 cP 이하의 점도를 갖는다.

[0057] 특정 적용을 위한 목적하는 화학적 및 물리적 특성을 갖는 로진 에스테르를 수득하기 위해, 본원에 기재된 로진

에스테르의 제조 방법은 임의로, 에스테르화 반응 및 임의로 수소화 반응 이외에도 하나 이상의 추가적 가공 단계를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응에서 에스테르화될 로진, 에스테르화 반응으로부터 수득된 로진 에스테르, 및/또는 수소화 반응으로부터 수득된 수소화된 로진 에스테르를, 예를 들어, 로진, 로진 에스테르, 및/또는 수소화된 로진 에스테르의 PAN 수를 감소시키기 위해; 로진, 로진 에스테르, 및/또는 수소화된 로진 에스테르에 존재하는 다양한 로진 산 및/또는 로진 산 에스테르의 중량비에 영향을 주기 위해; 생성된 로진 에스테르 및/또는 수소화된 로진 에스테르의 히드록실가에 영향을 주기 위해; 생성된 로진 에스테르 및/또는 수소화된 로진 에스테르의 산가에 영향을 주기 위해; 또는 그의 조합을 위해, 추가로 가공할 수 있다. 적합한 추가적 가공 단계는 관련 기술분야에 공지되어 있고, 추가적 수소화 단계 (예를 들어, 예비-수소화), 탈수소화, 불균등화, 이량체화, 및 강화를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 에스테르화 반응 전에 이들 방법 중 하나 이상을 사용하여 로진을 가공하여 생성된 로진 에스테르의 화학적 및 물리적 특성을 개선시킨다. 화학적으로 허용되는 경우, 그러한 방법은 또한 에스테르화 반응과 조합하여, 에스테르화 반응 후이나 수소화 반응 전에, 수소화 반응 후에, 또는 그의 조합으로 수행하여, 이하에 보다 상세히 논의되는 바와 같이, 목적하는 화학적 및 물리적 특성을 갖는 로진 에스테르 및/또는 수소화된 로진 에스테르를 수득할 수 있다.

[0058] 특정 실시양태에서, 로진 에스테르의 제조 방법은 에스테르화 반응 전에 로진을 불균등화시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 로진 불균등화는 아비에타디엔산 모이어티를 테히드로아비에트산 및 디히드로아비에트산 모이어티로 전환시킨다. 불균등화 방법은 관련 기술분야에 공지되어 있고, 종종 1종 이상의 불균등화제의 존재하에, 로진을 가열하는 것을 포함할 수 있다. 로진을 불균등화시키기 위한 적합한 방법은, 예를 들어, 미국 특허 번호 3,423,389, 4,302,371, 및 4,657,703에 기재되어 있고, 이들 특허 모두는 본원에 참조로 포함된다.

[0059] 여러가지의 적합한 불균등화제를 사용할 수 있다. 적합한 불균등화제의 예는 2,2'-티오비스페놀, 3,3'-티오비스페놀, 4,4'-티오비스(레조르시놀) 및 t,t'-티오비스(피로갈롤), 4,4'-15 티오비스(6-t-부틸-m-크레솔) 및 4/4'-티오비스(6-t-부틸-o-크레솔) 티오비스나프톨, 2,2'-티오-비스페놀, 3,3'-티오-비스 페놀을 포함한 티오비스나프톨; 팔라듐, 니켈, 및 백금을 포함한 금속; 아이오딘 또는 아이오딘화물 (예를 들어, 아이오딘화철); 황화물 (예를 들어, 황화철); 및 그의 조합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 로진을 페놀 솔피드 유형 불균등화제를 사용하여 불균등화시킨다. 적합한 페놀 솔피드 유형 불균등화제의 예는 폴리-t-부틸페놀디솔피드 (아르케마, 인크.(Arkema, Inc.)로부터 로시녹스(ROSINOX)®라는 상표명으로 시판), 4,4' 티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀 (켄츄라(Chemtura)로부터 로위녹스(LOWINOX)® TBM-6이라는 상표명으로 시판), 노닐페놀 디솔피드 올리고머 (예컨대 알베말 코퍼레이션(Albemarle Corp.)으로부터 에타녹스(ETHANOX)® TM323이라는 상표명으로 시판되는 것들), 및 아밀페놀 디솔피드 중합체 (예컨대 소버린 케미칼 캄파니(Sovereign Chemical Co.)로부터 벌택(VULTAC)® 2라는 상표명으로 시판되는 것들)를 포함한다.

[0060] 특정 실시양태에서, 로진을 에스테르화 반응 전에 불균등화시킨다. 이들 실시양태에서, 불균등화된 로진 또는 부분적으로 불균등화된 로진을 에스테르화 반응을 위한 공급 원료로서 사용할 수 있다. 일부 경우에, 불균등화 또는 추가 불균등화를 에스테르화 반응 동안에 수행할 수 있다. 예를 들어, 불균등화된 또는 부분적으로 불균등화된 로진은 계내에서 발생되고 그 후에 원-포트 합성 절차로 로진 에스테르로 에스테르화될 수 있다.

[0061] 임의로, 로진, 로진 에스테르, 및/또는 수소화된 로진 에스테르를 강화하여 생성된 로진 에스테르의 화학적 및 물리적 특성을 개선시킬 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진을 에스테르화 반응 전에 강화하여 생성된 로진 에스테르의 화학적 및 물리적 특성을 개선시킨다. 로진의 강화는 로진에서 로진 산의 공액 이중 결합 시스템의 화학적 개질을 포함하여, 강화 전에 로진보다 더 낮은 PAN 수 및 더 높은 분자량을 갖는 로진을 제공하도록 한다. 다수의 적합한 화학적 개질 및 관련 화학적 방법은 관련 기술분야에 공지되어 있다. 예를 들어, 로진은 친디엔체, 예컨대 α, β -불포화 유기 산 또는 그러한 산의 무수물과 로진 산의 딜스-알더(Diels-Alder) 또는 엔(Ene) 부가 반응에 의하여 강화될 수 있다. 적합한 친디엔체의 예는 말레산, 푸마르산, 아크릴산, 이들 산으로부터 유래된 에스테르, 및 말레산 무수물을 포함한다.

[0062] 임의로, 방법은 생성된 로진 에스테르의 히드록실가에 영향을 주거나, 생성된 로진 에스테르의 산가에 영향을 주거나; 그의 조합인 하나 이상의 공정 단계를 포함할 수 있다. 원하는 경우, 로진 에스테르를 에스테르화 후에 (예를 들어, 에스테르화 반응 후이나 임의의 수소화 반응 전에, 또는 수소화 반응 후에) 화학적으로 개질시켜 낮은 히드록실가를 갖는 로진 에스테르를 제공할 수 있다. 이 공정은 관련 기술분야에 공지된 합성 방법을 사용하여 에스테르화 후에 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르 중 잔존 히드록실 모이어티의 화학적 개질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르를 아실화제 (예를 들어, 카르복실산 또는 그의 유도체, 예컨대 산 무수물)와 반응시킬 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 번호 4,380,513 (러켈(Ruckel))을 참조. 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르 중 잔존 히드록실 모이어티를 또한 친전자성

시약, 예컨대 이소시아네이트와 반응시켜, 상응하는 카르바메이트 유도체를 제조할 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 번호 4,377,510 (러켈)을 참조. 잔존 히드록실 모이어티를 반응시키는데 사용될 수 있는 기타 적합한 친 전자성 시약은 알킬화제 (예를 들어, 메틸화제, 예컨대 디메틸설페이트)를 포함한다. 원하는 경우, 에스테르화 후에 (예를 들어, 에스테르화 반응 후이나 임의의 수소화 반응 전에, 또는 수소화 반응 후에), 미반응 로진뿐만 아니라 기타 휘발성 성분을, 예를 들어, 스팀 살포, 불활성 기체, 예컨대 질소 기체에 의한 살포, 와이프 필름 증발, 단축 경로 증발, 및 진공 증류에 의해, 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르로부터 제거할 수 있다. 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르로부터 과량의 로진 (즉, 로진 산)을 스트립핑함으로써, 생성된 로진 에스테르의 산가를 감소시킬 수 있다.

[0063] 또한, (a) 로진을 미세다공성 흡착제 (예를 들어, 활성탄)에 통과시키는 것; 및 (b) 로진을 알콜로 에스테르화하여 로진 에스테르를 형성시키는 것을 포함할 수 있는 로진 에스테르의 제조 방법이 제공된다. 미세다공성 흡착제는 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위에 이르는 표면적을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진은 240°C 내지 280°C 의 범위에 이르는 온도에서 미세다공성 흡착제 (예를 들어, 활성탄)에 통과되어 에스테르화 전에 로진을 불균등화시킬 수 있다. 예를 들어, 로진은 로진의 총 중량을 기준으로, 5 중량% 내지 20 중량%의 불균등화 (예를 들어, 6 중량% 내지 15 중량%의 불균등화, 또는 6 중량% 내지 10 중량%의 불균등화)를 유도하는데 효과적인 유량으로 및 240°C 내지 280°C 의 범위에 이르는 온도에서 미세다공성 흡착제 (예를 들어, 활성탄)에 통과될 수 있다. 이들 방법은 로진 에스테르를 수소화하여 수소화된 로진 에스테르를 형성시키는 것, 로진을 로진의 미세다공성 흡착제 (예를 들어, 활성탄)로의 처리 전에, 즉, 단계 (a) 전에, 불균등화시키는 것, 또는 그의 조합을 추가로 포함할 수 있다.

[0064] 또한, 황 함량이 낮은, 비수소화된 톨유 로진 에스테르의 제조 방법이 제공된다. 황 함량이 낮은, 비수소화된 톨유 로진 에스테르의 제조 방법은 (a) 톨유 로진을 미세다공성 흡착제 (예를 들어, 활성탄)에 통과시키는 것; 및 (b) 톨유 로진을 알콜로 에스테르화하여 톨유 로진 에스테르를 형성시키는 것을 포함할 수 있다. 이들 방법은 톨유 로진을 톨유 로진의 미세다공성 흡착제로의 처리 전에 (즉, 단계 (a) 전에) 불균등화시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 이들 방법에서, 톨유 로진은 로진 에스테르 중 황의 농도를 50 ppm 이상 (예를 들어, 100 ppm 이상, 150 ppm 이상, 200 ppm 이상, 250 ppm 이상, 또는 300 ppm 이상) 감소시키는데 효과적인 유량으로 미세다공성 흡착제 (예를 들어 활성탄)에 통과될 수 있다. 이들 방법을 사용하여 500 ppm 이하의 황 (예를 들어, 450 ppm 이하의 황, 400 ppm 이하의 황, 350 ppm 이하의 황, 300 ppm 이하의 황, 250 ppm 이하의 황, 또는 200 ppm 이하의 황)을 포함하는 비수소화된 톨유 로진 에스테르를 제조할 수 있다.

[0065] 본원에 제공된 방법을 사용하여 개선된 색 (예를 들어, 로진 에스테르는 8.5 이하의 니트 가드너 색을 가질 수 있다), 개선된 산화적 안정성 (예를 들어, 로진 에스테르는 30분 이상의, 130°C 에서의 산화적 유도 시간을 나타낼 수 있다), 개선된 색 안정성 (예를 들어, 로진 에스테르는 3시간의 기간 동안 160°C 의 온도로 가열될 경우 니트 가드너 색에서 10% 미만의 변화를 나타낼 수 있다), 감소된 황 함량 (예를 들어, 로진 에스테르는 400 ppm 미만의 황을 포함할 수 있다), 또는 그의 조합을 나타내는 로진 에스테르를 제조할 수 있다.

[0066] 로진 에스테르는 낮은 PAN 수를 가질 수 있다. 로진 에스테르의 PAN 수는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 로진 에스테르에 존재하는 아비에타디엔산 (특히 팔루스트르산, 아비에트산 및 네오아비에트산)의 중량 백분율을 지칭한다. 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "PAN 수"는, 구체적으로 ASTM D5974-00 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 로진 에스테르 중 팔루스트르산, 아비에트산 및 네오아비에트산 모이어티의 중량 백분율의 합을 지칭한다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 ASTM D5974-00 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 15.0 이하 (예를 들어, 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)의 PAN 수를 가질 수 있다.

[0067] 로진 에스테르는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 70 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산 (예를 들어, 75 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산, 80 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산, 85 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산, 90 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산, 또는 95 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산)을 포함할 수 있다.

[0068] 특정 경우에, 로진 에스테르는 에스테르화 후에 수소화되지 않았다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르 중 에

스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1:0.25 이하 (예를 들어, 1:0.30 이하, 1:0.35 이하, 1:0.40 이하, 1:0.45 이하, 1:0.50 이하, 1:0.55 이하, 1:0.60 이하, 1:0.65 이하, 1:0.70 이하, 또는 1:0.75 이하)이다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르 중 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1:0.80 이상 (예를 들어, 1:0.75 이상, 1:0.70 이상, 1:0.65 이상, 1:0.60 이상, 1:0.55 이상, 1:0.50 이상, 1:0.45 이상, 1:0.40 이상, 1:0.35 이상, 또는 1:0.30 이상)이다. 로진 에스테르 중 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 상기 기재된 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이를 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르 중 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1:0.80 내지 1:0.25 (예를 들어, 1:0.70 내지 1:0.35, 1:0.65 내지 1:0.40, 또는 1:0.55 내지 1:0.40)의 범위에 이를 수 있다.

[0069] 특정 경우에, 로진 에스테르는 수소화된 로진 에스테르이다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르 중 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1.3:1 이하 (예를 들어, 1.25:1 이하, 1.2:1 이하, 1.15:1 이하, 1.1:1 이하, 1.05:1 이하, 1:1 이하, 1:1.05 이하, 1:1.1 이하, 1:1.15 이하, 1:1.2 이하, 1:1.25 이하, 1:1.3 이하, 1:1.35 이하, 1:1.4 이하, 1:1.45 이하, 1:1.5 이하, 1:1.55 이하, 1:1.6 이하, 1:1.65 이하, 1:1.7 이하, 1:1.75 이하, 1:1.8 이하, 1:1.85 이하, 1:1.9 이하, 1:1.95 이하, 1:2 이하, 1:2.05 이하, 1:2.1 이하, 1:2.15 이하, 1:2.2 이하, 1:2.25 이하, 1:2.3 이하, 1:2.35 이하, 1:2.4 이하, 1:2.45 이하, 1:2.5 이하, 또는 1:2.55 이하)이다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르 중 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1:2.6 이상 (예를 들어, 1:2.55 이상, 1:2.5 이상, 1:2.45 이상, 1:2.4 이상, 1:2.35 이상, 1:2.3 이상, 1:2.25 이상, 1:2.2 이상, 1:2.15 이상, 1:2.1 이상, 1:2.05 이상, 1:2 이상, 1:1.95 이상, 1:1.9 이상, 1:1.85 이상, 1:1.8 이상, 1:1.75 이상, 1:1.7 이상, 1:1.65 이상, 1:1.6 이상, 1:1.55 이상, 1:1.5 이상, 1:1.45 이상, 1:1.4 이상, 1:1.35 이상, 1:1.3 이상, 1:1.25 이상, 1:1.2 이상, 1:1.15 이상, 1:1 이상, 1:1.05 이상, 1:1 이상, 1.05:1 이상, 1.1:1 이상, 1.15:1 이상, 1.2:1 이상, 또는 1.25:1 이상)이다.

[0070] 로진 에스테르 중 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 상기 기재된 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이를 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르 중 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1.3:1 내지 1:2.6 (예를 들어, 1.3:1 내지 1:2.5, 1.3:1 내지 1:1.6, 또는 1.2:1 내지 1:1.5)의 범위에 이를 수 있다.

[0071] 로진 에스테르는 모노알콜, 디올, 및 기타 폴리올을 포함한, 임의의 적합한 알콜로부터 유래될 수 있다. 적합한 알콜의 예는 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 소르비톨, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아밀 알콜, 2-에틸 헥산올, 디글리세롤, 트리펜타에리트리톨, C₈-C₁₁ 분지형 또는 비분지형 알킬 알콜, 및 C₇-C₁₆ 분지형 또는 비분지형 아릴알킬알콜을 포함한다. 특정 실시양태에서, 로진 에스테르는 다가 알콜로부터 유래된다. 예를 들어, 다가 알콜은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 만니톨, 및 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0072] 로진 에스테르는 ASTM D5296-05에 기재된 바와 같이 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 측정된 바, 800 g/mol 이상 (예를 들어, 850 g/mol 이상, 900 g/mol 이상, 950 g/mol 이상, 1000 g/mol 이상, 1050 g/mol 이상, 1100 g/mol 이상, 1150 g/mol 이상, 1200 g/mol 이상, 1250 g/mol 이상, 1300 g/mol 이상, 1350 g/mol 이상, 1400 g/mol 이상, 1450 g/mol 이상, 1500 g/mol 이상, 1550 g/mol 이상, 1600 g/mol 이상, 1650 g/mol 이상, 1700 g/mol 이상, 1750 g/mol 이상, 1800 g/mol 이상, 1850 g/mol 이상, 1900 g/mol 이상, 또는 1950 g/mol 이상)의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 로진 에스테르의 블렌드는 2000 g/mol 이하 (예를 들어, 1950 g/mol 이하, 1900 g/mol 이하, 1850 g/mol 이하, 1800 g/mol 이하, 1750 g/mol 이하, 1700 g/mol 이하, 1650 g/mol 이하, 1600 g/mol 이하, 1550 g/mol 이하, 1500 g/mol 이하, 1450 g/mol 이하, 1400 g/mol 이하, 1350 g/mol 이하, 1300 g/mol 이하, 1250 g/mol 이하, 1200 g/mol 이하, 1150 g/mol 이하, 1100 g/mol 이하, 1050 g/mol 이하, 1000 g/mol 이하, 950 g/mol 이하, 900 g/mol 이하, 또는 850 g/mol 이하)의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0073] 로진 에스테르는 상기 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르는 800 g/mol 내지 2000 g/mol (예를 들어, 900 g/mol 내지 1600 g/mol, 또는 1000 g/mol 내지 1500 g/mol)의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.

- [0074] 로진 에스테르는 개선된 가드너 색을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 ASTM D1544-04 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 8.5 이하 (예를 들어, 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, 또는 0.5 이하)의 니트 가드너 색을 갖는다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 수소화된 로진 에스테르이고, 수소화된 로진 에스테르는, ASTM D1544-04 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 4.0 이하 (예를 들어, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 1.0 이하, 또는 0.5 이하)의 니트 가드너 색을 갖는다.
- [0075] 로진 에스테르는 개선된 색 안정성을 나타낼 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 3시간의 기간 동안 160℃의 온도로 가열될 경우 ASTM D1544-04 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 니트 가드너 색에서 10% 미만의 변화 (예를 들어, 니트 가드너 색에서 9.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 9% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 8.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 8% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 7.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 7% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 6.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 6% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 5.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 4.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 4% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 3.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 3% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 2.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 2% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 1.5% 미만의 변화, 또는 니트 가드너 색에서 1% 미만의 변화)를 나타낼 수 있다. 특정 실시양태에서, 로진 에스테르의 니트 가드너 색은, ASTM D1544-04 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 로진 에스테르가 3시간의 기간 동안 160℃의 온도로 가열될 경우 실질적으로 불변인 채로 있다 (즉, 니트 가드너 색에서 0.5% 미만의 변화를 나타낸다).
- [0076] 로진 에스테르는 또한 개선된 산화적 안정성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 1000 ppm 이하의 항산화제가 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 로진 에스테르는 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 바, 10분 이상 (예를 들어, 15분 이상, 20분 이상, 25분 이상, 30분 이상, 35분 이상, 40분 이상, 45분 이상, 50분 이상, 55분 이상, 60분 이상, 65분 이상, 70분 이상, 75분 이상, 80분 이상, 85분 이상, 90분 이상, 95분 이상, 100분 이상, 105분 이상, 110분 이상, 115분 이상, 120분 이상, 125분 이상, 130분 이상, 135분 이상, 140분 이상, 145분 이상, 150분 이상, 155분 이상, 160분 이상, 165분 이상, 170분 이상, 175분 이상, 180분 이상, 185분 이상, 190분 이상, 또는 195분 이상)의, 130℃에서의 산화적 유도 시간을 나타낼 수 있다. 특정 실시양태에서, 로진 에스테르는 수소화된 로진 에스테르이고, 1000 ppm 이하의 항산화제가 수소화된 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 수소화된 로진 에스테르는 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 바, 75분 이상 (예를 들어, 80분 이상, 85분 이상, 90분 이상, 95분 이상, 100분 이상, 105분 이상, 110분 이상, 115분 이상, 120분 이상, 125분 이상, 130분 이상, 135분 이상, 140분 이상, 145분 이상, 150분 이상, 155분 이상, 160분 이상, 165분 이상, 170분 이상, 175분 이상, 180분 이상, 185분 이상, 190분 이상, 또는 195분 이상)의, 130℃에서의 산화적 유도 시간을 나타낼 수 있다. 일부 경우에, 1000 ppm 이하의 항산화제가 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르는 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 바, 250분 이하 (예를 들어, 200분 이하)의, 130℃에서의 산화적 유도 시간을 나타낼 수 있다.
- [0077] 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 1000 ppm 미만의 항산화제 (예를 들어, 950 ppm 미만의 항산화제, 900 ppm 미만의 항산화제, 850 ppm 미만의 항산화제, 800 ppm 미만의 항산화제, 750 ppm 미만의 항산화제, 700 ppm 미만의 항산화제, 650 ppm 미만의 항산화제, 600 ppm 미만의 항산화제, 550 ppm 미만의 항산화제, 500 ppm 미만의 항산화제, 450 ppm 미만의 항산화제, 400 ppm 미만의 항산화제, 350 ppm 미만의 항산화제, 300 ppm 미만의 항산화제, 250 ppm 미만의 항산화제, 200 ppm 미만의 항산화제, 150 ppm 미만의 항산화제, 100 ppm 미만의 항산화제, 50 ppm 미만의 항산화제, 또는 10 ppm 미만의 항산화제)를 포함한다.
- [0078] 임의로, 로진 에스테르는 낮은 히드록실가를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 DIN 53240-2에 제공된 표준 방법의 수정판을 사용하여 측정된 바 (상이한 용매 테트라히드로푸란이 적용되었음), 5.0 이하 (예를 들어, 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)의 히드록실가를 갖는다. 히드록실가는 그램 로진 에스테르 샘플당 mg KOH로서 표시된다.
- [0079] 로진 에스테르는 임의로 낮은 산가를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 ASTM D465-05 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 10.0 이하 (예를 들어, 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)의 산가를 갖는다. 산가는 그램 로진 에스테르 샘플당 mg KOH로서 표시된

다.

- [0080] 로진 에스테르는 임의로 낮은 황 함량을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 ASTM D5453-05에 기재된 표준 방법을 사용하여 측정된 바, 400 ppm 미만의 황 (예를 들어, 350 ppm 미만의 황, 300 ppm 미만의 황, 250 ppm 미만의 황, 또는 200 ppm 미만의 황)을 포함한다.
- [0081] 본원에 기재된 방법을 사용하여 제조된 로진 에스테르는 다양한 적용에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르는 중합체 조성물에, 예를 들어, 점착 부여제로서 혼입될 수 있다. 중합체 조성물은 로진 에스테르 및 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체를 포함할 수 있다. 이와 관련해서, 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는, 적어도 부분적으로, 에틸렌계 불포화 단량체의 중합으로부터 유래된 중합체를 포함한다. 예를 들어, 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는, 예를 들어, 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 라디칼 중합에 의해 획득할 수 있다. 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 (예를 들어, 라디칼 중합)에 의해 획득된 단량체 단위를 함유한다고 할 수 있다. 중합체 조성물은 또한 본원에 기재된 로진 에스테르 및 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 2종 이상의 중합체의 블렌드를 포함할 수 있다. 이들 경우에, 2종 이상의 중합체의 블렌드는, 예를 들어, 상이한 화학 조성을 갖는 2종 이상의 중합체의 블렌드 (예를 들어, 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트) 및 폴리비닐 아세테이트의 블렌드; 또는 에틸렌 및 비닐 아세테이트 단량체의 상이한 중량 퍼센트로부터 유래된 2종의 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트)의 블렌드)일 수 있다.
- [0082] 중합체는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 단독중합체 또는 공중합체 (예를 들어, 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체)일 수 있다. 환언하면, 단독중합체 또는 공중합체는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 단량체 단위를 포함할 수 있다. 중합체는 분지형 중합체 또는 공중합체일 수 있다. 예를 들어, 중합체는 중합체 골격 및 중합체 골격에 그래프트된 복수개의 중합체 측쇄를 갖는 그래프트 공중합체일 수 있다. 일부 경우에, 중합체는 제1 화학 조성의 골격 및 중합체 골격에 그래프트된 중합체 골격과 구조적으로 구별되는 (예를 들어, 중합체 골격과 상이한 화학 조성을 갖는) 복수개의 중합체 측쇄를 갖는 그래프트 공중합체 일 수 있다.
- [0083] 적합한 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 (메트)아크릴레이트 단량체, 비닐 방향족 단량체 (예를 들어, 스티렌), 카르복실산의 비닐 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, 비닐 할라이드, 비닐 에테르, (메트)아크릴아미드 및 (메트)아크릴아미드 유도체, 에틸렌계 불포화 지방족 단량체 (예를 들어, 에틸렌, 부틸렌, 부타디엔), 및 그의 혼합물을 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "(메트)아크릴레이트 단량체"는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 디아크릴레이트, 및 디메타크릴레이트 단량체를 포함한다. 유사하게, 용어 "(메트)아크릴로니트릴"은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 포함하고 용어 "(메트)아크릴아미드"는 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등을 포함한다.
- [0084] 적합한 (메트)아크릴레이트 단량체는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알칸올과 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 α , β -모노에틸렌계 불포화 모노카르복실산 및 디카르복실산의 에스테르 (예를 들어, C_1 - C_{20} , C_1 - C_{12} , C_1 - C_8 , 또는 C_1 - C_4 알칸올과, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 또는 이타콘산의 에스테르)를 포함한다. 예시적 (메트)아크릴레이트 단량체는 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 말레에이트, 디-옥틸말레에이트, 아세토아세톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (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, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 메틸폴리글리콜 (메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 (메트)아크릴레이트, 1,6 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4 부탄디올 디(메트)아크릴

레이트 및 그의 조합물을 포함하나, 그에 제한되지는 않는다.

- [0085] 적합한 비닐 방향족 화합물은 스티렌, α - 및 p-메틸스티렌, α -부틸스티렌, 4-n-부틸스티렌, 4-n-데실스티렌, 비닐톨루엔, 및 그의 조합물을 포함한다. 카르복실산의 적합한 비닐 에스테르는 20개 이하의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산의 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 라우레이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 프로피오네이트, 베르사트산 비닐 에스테르, 및 그의 조합물을 포함한다. 적합한 비닐 할라이드는 염소, 플루오린 또는 브로민에 의해 치환된 에틸렌계 불포화 화합물, 예컨대 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드를 포함할 수 있다. 적합한 비닐 에테르는, 예를 들어, 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 알콜의 비닐 에테르, 예컨대 비닐 메틸 에테르 또는 비닐 이소부틸 에테르를 포함할 수 있다. 2 내지 8개의 탄소 원자 및 1 또는 2개의 이중 결합을 갖는 지방족 탄화수소는, 예를 들어, 2 내지 8개의 탄소 원자 및 1개의 올레핀 이중 결합을 갖는 탄화수소, 예컨대 에틸렌뿐만 아니라, 4 내지 8개의 탄소 원자 및 2개의 올레핀 이중 결합을 갖는 탄화수소, 예컨대 부타디엔, 이소프렌, 및 클로로프렌을 포함할 수 있다.
- [0086] 일부 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 에틸렌과 n-부틸 아크릴레이트의 공중합체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 스티렌과 이소프렌 및 부타디엔 중 하나 이상과의 공중합체를 포함한다. 특정 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 메탈로센-촉매화 폴리올레핀을 포함한다. 적합한 메탈로센-촉매화 폴리올레핀의 예는 메탈로센 폴리에틸렌 및 메탈로센 폴리프로필렌 공중합체를 포함하며, 이들은, 예를 들어, 엑손 모빌 코퍼레이션(Exxon Mobil Corporation) (이그젝트(EXACT)®라는 상표명으로) 및 다우 케미칼 캄파니 (어피니티(AFFINITY)®라는 상표명으로)로부터 시판된다.
- [0087] 특정 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체를 포함한다. 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는, 적어도 부분적으로, 비닐 아세테이트 단량체의 중합으로부터 유래된 중합체를 포함한다. 예를 들어, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 비닐 아세테이트의 단독중합체 (즉, 폴리비닐 아세테이트; PVA)일 수 있다. 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 또한 비닐 아세테이트와 1종 이상의 추가적 에틸렌계 불포화 단량체의 공중합체 (예를 들어, 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트), EVA)일 수 있다. 이들 실시양태에서, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 다양한 양의 비닐 아세테이트로부터 유래되어, 특정 적용에 적합한 화학적 및 물리적 특성을 갖는 중합체를 제공하도록 할 수 있다.
- [0088] 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 한 유형 초과로 로진 에스테르를 포함한다. 예를 들어, 로진 에스테르는 동일한 유형의 로진 및 2종의 상이한 알콜로부터 유래된 2종의 로진 에스테르의 혼합물 (예를 들어, 톨유 로진의 펜타에리트리톨 에스테르 및 톨유 로진의 글리세롤 에스테르), 동일한 알콜 및 2종의 상이한 유형의 로진으로부터 유래된 2종의 로진 에스테르의 혼합물 (예를 들어, 톨유 로진의 펜타에리트리톨 에스테르 및 검 로진의 펜타에리트리톨 에스테르), 또는 2종의 상이한 알콜 및 2종의 상이한 유형의 로진으로부터 유래된 2종의 로진 에스테르의 혼합물 (예를 들어, 톨유 로진의 펜타에리트리톨 에스테르 및 검 로진의 글리세롤 에스테르)을 포함할 수 있다.
- [0089] 일부 경우에, 중합체 조성물은 접착제 제제 (예를 들어, 핫-멜트 접착제 제제), 잉크 제제, 코팅 제제, 고무 제제, 실란트 제제, 아스팔트 제제, 또는 포장도로 표시 제제 (예를 들어, 열가소성 노면 표시(road marking) 제제)일 수 있다.
- [0090] 특정 실시양태에서, 조성물은 핫-멜트 접착제이다. 이들 실시양태에서, 로진 에스테르는 전통적인 핫-멜트 접착제 제제 중 점착 부여제 성분의 모두 또는 일부로서 기능할 수 있다. 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체 (예를 들어, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체, 예컨대 EVA), 로진 에스테르, 및 1종 이상의 추가적 성분은, 특정 적용에 필요한 특성을 갖는 핫-멜트 접착제를 제공하는데 효과적인 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체 (예를 들어, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체, 예컨대 EVA)는, 핫-멜트 접착제 조성물의 10 중량% 내지 60 중량% (예를 들어, 핫-멜트 접착제 조성물의 20 중량% 내지 60 중량%, 핫-멜트 접착제 조성물의 25 중량% 내지 50 중량%, 또는 핫-멜트 접착제 조성물의 30 중량% 내지 40 중량%)일 수 있다. 로진 에스테르는 핫-멜트 접착제 조성물의 20 중량% 내지 50 중량% (예를 들어, 핫-멜트 접착제 조성물의 25 중량% 내지 45 중량%, 또는 핫-멜트 접착제 조성물의 30 중량% 내지 40 중량%)일 수 있다.
- [0091] 핫-멜트 접착제는 추가적 점착 부여제, 왁스, 안정화제 (예를 들어, 항산화제 및 UV 안정화제), 가소제 (예를 들어, 벤조에이트 및 프탈레이트), 파라핀 오일, 핵형성제, 광학적 광택제, 안료, 염료, 글리터, 살생물제, 난연제, 대전 방지제, 미끄럼 방지제, 항-블로킹제, 윤활제, 및 충전제를 포함한, 1종 이상의 추가적 성분을 추가

로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 핫-멜트 접착제는 왁스를 추가로 포함한다. 적합한 왁스는 파라핀계 왁스 및 합성 피셔-트로프슈(Fischer-Tropsch) 왁스를 포함한다. 왁스는 조성물의 총 중량을 기준으로, 핫-멜트 접착제 조성물의 10 중량% 내지 40 중량% (예를 들어, 핫-멜트 접착제 조성물의 20 중량% 내지 30 중량%)일 수 있다.

[0092] 특정 실시양태에서, 조성물은 핫-멜트 접착제이고 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 EVA이다. 특정 실시양태에서, EVA는 EVA를 형성하기 위해 중합되는 단량체 모두의 총 중량을 기준으로, 10 중량% 내지 40 중량%의 비닐 아세테이트 (예를 들어, 17 중량% 내지 34 중량%의 비닐 아세테이트)로부터 유래될 수 있다.

[0093] 특정 실시양태에서, 조성물은 열가소성 노면 표시 제제이다. 열가소성 노면 표시 제제는 열가소성 노면 표시 제제의 총 중량을 기준으로, 5 중량% 내지 25 중량% (예를 들어, 열가소성 노면 표시 제제의 10 중량% 내지 20 중량%)의 로진 에스테르를 포함할 수 있다. 열가소성 노면 표시 제제는, 예를 들어, 열가소성 노면 표시 제제의 0.1 중량% 내지 1.5 중량%일 수 있는, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체 (예를 들어, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체, 예컨대 EVA)를 추가로 포함할 수 있다. 열가소성 노면 표시 제제는 안료 (예를 들어, 1 중량% 내지 10 중량%의 이산화티탄), 및 유리 비드 (예를 들어, 30 중량% 내지 40 중량%), 및 충전제 (예를 들어, 100 중량%까지 조성물의 잔량을 구성할 수 있는 탄산칼슘)를 추가로 포함할 수 있다. 열가소성 노면 표시 제제는 오일 (예를 들어, 1 중량% 내지 5 중량%의 퍼센트 광유), 왁스 (예를 들어, 1 중량% 내지 5 중량%의 퍼센트 파라핀계 왁스 또는 합성 피셔-트로프슈 왁스), 안정화제 (예를 들어, 0.1 중량% 내지 0.5 중량%의 스테아르산), 및, 임의로, 본원에 기재된 로진 에스테르가 아닌 추가적 중합체 및/또는 결합제를 추가로 포함할 수 있다.

[0094] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 방법을 사용하여 제조된 로진 에스테르를 중합체 조성물에 혼입함으로써, 중합체 조성물은 승온에서의 노화 (열적 노화)시 개선된 점도 안정성, 열적 노화시 개선된 색 안정성, 또는 그의 조합을 포함한, 개선된 열적 안정성을 나타낼 수 있다.

[0095] 일부 실시양태에서, 본원에 제공된 중합체 조성물은 이하에 기재된 변형된 ASTM D4499-07 방법을 사용하여 분석할 경우, 96시간 동안 177°C에서 인큐베이션시 점도에서의 10% 미만의 변화 (예를 들어, 점도에서의 9% 미만의 변화, 점도에서의 8% 미만의 변화, 점도에서의 7.5% 미만의 변화, 점도에서의 7% 미만의 변화, 점도에서의 6% 미만의 변화, 점도에서의 5% 미만의 변화, 점도에서의 4% 미만의 변화, 점도에서의 3% 미만의 변화, 점도에서의 2.5% 미만의 변화, 점도에서의 2% 미만의 변화, 또는 점도에서의 1% 미만의 변화)를 나타낸다. 일부 실시양태에서, 조성물은 96시간 동안 177°C에서 인큐베이션시 실질적으로 점도에서의 어떤 변화도 나타내지 않는다 (즉, 점도에서의 0.5% 미만의 변화).

[0096] 일부 실시양태에서, 본원에 제공된 중합체 조성물은 열적 노화시 색 안정성을 나타낸다. 특정 경우에, 본원에 제공된 중합체 조성물은 96시간의 기간 동안 177°C의 온도로 가열될 경우 5 이하 (예를 들어, 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 1.0 이하, 또는 0.5 이하)의 가드너 색 단위의 변화를 나타낸다.

[0097] 본원에 제공된 중합체 조성물은 접착제 (예를 들어, 핫-멜트 접착제)로서, 잉크, 코팅물, 고무, 실란트, 아스팔트, 및 열가소성 노면 표시 및 포장도로 표시를 포함한, 여러가지의 적용에서 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 조성물은, 예를 들어, 종이 및 포장 (예를 들어, 조립 및/또는 포장 동안에 골판지 상자 및 판지 상자 (paperboard carton)의 표면을 접착시키기 위해, 접착제가 발라져 있는 라벨을 제조하기 위해, 포장에 라벨을 적용하기 위해, 또는 기타 적용, 예컨대 제본에서)과 함께, 부직포 물질 (예를 들어, 일회용 기저귀의 제작 동안에 부직포 물질을 배면 시트와 접착시키기 위해)과 함께, 접착 테이프에서, 의류에서 (예를 들어, 신발의 조립에서, 또는 다중벽 및 특수 핸드백의 조립에서), 전기 및 전자 결합에서 (예를 들어, 전자 장치에서의 부품 또는 와이어를 부착시키기 위해), 일반적 목재 조립에서 (예를 들어, 가구 조립에서, 또는 문 및 목공 제품의 조립에서), 및 기타 산업적 조립에서 (예를 들어, 가전 제품의 조립에서) 사용되는 핫-멜트 접착제이다. 본원에 기재된 방법을 사용하여 제조된 로진 에스테르는 또한, 추잉검 기재에서 연화제 및 가소제로서, 음료 (예를 들어, 감귤류 향미의 음료)에서 중량제 및 혼탁체로서, 계면활성제, 표면 활성 조정제, 또는 분산제로서, 왁스 및 왁스계 광택제에서 첨가제로서, 화장품 제제 (예를 들어, 마스크라)에서 개질제로서, 및 콘크리트에서 경화제로서를 포함한, 여러가지의 추가적 적용에서 사용될 수 있다.

[0098] 또한, 본원에 기재된 로진 에스테르 및 오일을 포함하는 조성물이 제공된다. 예시적 조성물은 25 중량% 내지 55 중량% (예를 들어, 30 중량% 내지 50 중량%)의 본원에 기재된 로진 에스테르 및 45 중량% 내지 75 중량% (예

를 들어, 50 중량% 내지 70 중량%)의 오일, 예컨대 광유 또는 폴리-부텐 오일을 포함할 수 있다.

[0099] 비제한적인 예시로서, 본 개시내용의 특정 실시양태의 예는 이하에 포함되어있다.

[0100] 실시예

[0101] 일반 방법

[0102] 달리 언급되지 않는 한, 모든 물질을 하기 방법을 사용하여 특성화하였다. 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ["Determination of Hydroxyl Value - Part 2: Method with Catalyst"]라는 제목의 DIN 53240-2의 변형된 방법 (상이한 용매 테트라히드로푸란이 적용되었음)에 따라 히드록실가를 측정하였다. 로진 에스테르 (테트라히드로 푸란에 용해됨)를 4-디메틸아미노피리딘 (DMAP)의 존재하에 아세트산 무수물과 반응시켰다. 잔존 아세트산 무 수물을 가수분해하고 생성된 혼합물을 수산화칼륨 (0.5 M)의 알콜 용액으로 적정하였다. 히드록실가는 그램 로 진 에스테르 샘플당 mg KOH로서 표시된다. 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ["Standard Test Methods for Acid Number of Naval Stores Products Including Tall Oil and Other Related Products"]라는 제목으로 ASTM D465-05 (2010)에 기재된 방법에 따라 산가를 측정하였다. 산가는 그램 로진 에스테르 샘플당 mg KOH로서 표시 된다. 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ["Standard Test Methods for Softening Point Resins Derived from Naval Stores by Ring-and-Ball Apparatus"]라는 제목으로 ASTM E28-99 (2009)에 기재된 방법에 따라 연화점을 측정하였다. 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ["Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale)"]라는 제목으로 ASTM D1544-04 (2010)에 명시된 바와 같은 가드너 색 스케일(Gardner Color scale)에 따라 모든 물질의 가드너 색을 측정하였다. 닥터 란지(Dr Lange) 리코(LICO)® 200 비색계를 사용하여 가드너 색을 측정하였다. 달리 명시되지 않는 한, 순수한 샘플을 사용하여 모든 가드너 색을 측정하 였다. 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ["Standard Test Method for Oxidation Induction Time of Lubricating Greases by Pressure Differential Scanning Calorimetry"]라는 제목으로 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 표준 방법에 따라 산화적 유도 시간을 측정하였다. 달리 명시되지 않는 한, 산화적 유도 시간은 550 psi의 산소를 사용하여 130℃에서 측정하였다. 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ["Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence"]라는 제목으로 ASTM D5453-05에 기재된 표준 방법에 따라 황 함량을 측정하였다. 안테크® 9000 황 분석기를 사용하여 황 함량을 측정하였다.

[0103] PAN 수 및 에스테르화 테트라하이드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 비를 포함한, 로진 에스테르의 이성질체 조성을, 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ["Standard Test Methods for Fatty and Rosin Acids in Tall Oil Fractionation Products by Capillary Gas Chromatography"]라는 제목으로 ASTM D5974-00 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정하였다. 구체적으로, 에탄올 중 10 mL 2N 수산화칼륨 (KOH) 및 로진 에스테르 샘플 (1.00 g)을 고압 마이크로파 반응 용기에 첨가하였다. 반응 용기를 밀봉하고 퍼킨 엘머(Perkin Elmer) 멀티웨이브(MULTIWAVE)® 3000 마이크로웨이브 시스템(Microwave System)의 회전자(rotor)에 넣었다. 샘플을 150℃ 에서 30분 동안 마이크로파에서 비누화하였다. 마이크로파-보조 비누화의 완료시, 반응 혼합물을 분별 깔때기 에 옮기고, 희석 염산을 첨가하여 pH 값을 4 미만으로 감소시켰다. 이는 반응 혼합물 중 로진 비누를 로진 산 으로 전환시켰다. 생성된 로진 산을 에틸 에테르 추출에 의해 분리하였다. 에테르 용매의 제거시, 로진 산을 유도체화하고 ASTM D5974-00 (2010)에 따라 기체 크로마토그래피를 사용하여 분석하였다.

[0104] 로진 에스테르의 활성탄으로의 처리

[0105] 로진 에스테르 1 (5.1의 가드너 색 (니트), 2.6분의 산화적 유도 시간, 및 384.4 ppm의 황 농도를 갖는, 톨유 로진 및 펜타에리트리톨로부터 유래된 로진 에스테르)을 활성탄 흡착제로 처리하였다. 활성탄으로의 처리는 로 진 에스테르 1을 활성탄의 고정상에 통과시킴으로써 수행하였다. 구체적으로, 로진 에스테르 1을 1.5시간의 EBCT에서 질소 분위기 하에 칼곤(CALGON)® 1240 GAC로 충전된 고정 탄소층을 가로질러 220℃에서 용융된 상태 로 통과시켰다. 생성된 흡착된 로진 에스테르 1을 추가 정제 없이 분석하였고, 6.2의 가드너 색 (니트), 2분의 산화적 유도 시간, 및 400 ppm의 황 농도를 나타냈다. 이들 값은, 활성탄의 미량의 양이, 분석된 흡착된 로진 에스테르 1의 샘플에 존재하기 때문에, 약간 과대 평가 가능성이 있다.

[0106] 그 다음에 흡착된 로진 에스테르 1을 수소화하였다. 435 g의 흡착된 로진 에스테르 1을 플라스크에 충전하고, 질소 분위기 하에 180℃로 가열하였다. 8.46 g의 5% Pd/C (건조 중량 기준으로 2.0% 촉매)를 플라스크에 충전 하고, 이 시점에서 플라스크에 질소를 살포하여 수분을 제거하였다. 반응 혼합물을 파르(Parr) 반응기에 충전 하고, 질소 분위기 하에 260℃로 가열하였다. 일단 온도에서, 반응기를 650 psi 수소 기체로 가압하였다. 수

소화가 완료될 때까지 (2.5시간) 압력을 유지하였다. 파르 반응기에서 압력 650 psi를 유지하기 위해 수소 기체를 첨가할 필요가 없을 때 반응이 완료된 것으로 간주하였다. 그 다음에 파르 반응기를 190℃로 냉각하고, 수소화된 흡착된 로진 에스테르 1이 방출되었다. 수소화된 흡착된 로진 에스테르 1은 2.0의 가드너 색 (니트), 44분의 산화적 유도 시간, 및 184 ppm의 황 농도를 나타냈다.

[0107] 비교를 위해, 로진 에스테르 1을 활성탄으로의 개재 처리 없이 상기 기재된 수소화 절차를 사용하여 수소화하였다. 이 경우에, 수소화 반응 시간은 6시간이었다. 수소화된 로진 에스테르 1은 2.5의 가드너 색 (니트), 46.9분의 산화적 유도 시간, 및 182 ppm의 황 농도를 나타냈다.

[0108] 로진 에스테르 1, 수소화된 로진 에스테르 1, 흡착된 로진 에스테르 1, 및 수소화된 흡착된 로진 에스테르 1의 이성질체 조성이 표 1에 포함되어 있다. 표 1에 나타난 바와 같이, 수소화 전에 로진 에스테르의 활성탄으로의 처리는 유사한 특성을 갖는 로진 에스테르를 공급하면서 수소화 반응 시간을 극적으로 감소시켰다.

[0109] <표 1>

		로진 에스테르 1	수소화된 로진 에스테르 1	흡착된 로진 에스테르 1	수소화된 흡착된 로진 에스테르 1
	수소화 반응 시간 (시간)		6		2.5
물리적 특성	가드너 색 (니트)	5.1	2.5	6.2	2.0
	산화적 유도 시간 (130℃에서, 발열 개시의 시간, 분 단위)	2.6	46.9	2.0	44.0
	황 농도 (ppm)	384.4	182	400	184
이성질체 조성 (증량 퍼센트)	아비에트산 유형	24.9	0.0	28.9	0.1
	피마르산 유형	13.8	0.0	14.4	2.9
	포화 로진산	0.0	6.2	0.0	9.7
	데히드로아비에트산	24.4	34.3	28.1	41.1
	디히드로아비에트산	7.8	53.5	6.7	39.8
	기타 아비에트산	9.4	0.0	11.5	0.7
	세코데히드로아비에트산	0.0	0.0	0.8	0.5
	다가불포화 로진산	1.8	1.4	1.6	0.3
	탈카르복실화 로진	0.0	1.6	0.0	0.0
	미확인 로진 이성질체	3.5	0.5	5.8	1.7
	지방산, 중성, 로진 피크	3.8	2.5	2.3	3.1
	용리 없음	10.7	15.9	11.0	7.4
	GC에 의한 총 증량%	89.3	84.1	89.0	92.6

[0110]

[0111] 세개의 상이한 로진 에스테르 (로진 에스테르 2, 즉 10.4의 가드너 색 (니트) 및 460.5 ppm의 황 농도를 갖는, 톨유 로진 및 펜타에리트리톨로부터 유래된 로진 에스테르; 로진 에스테르 3, 즉, 6.6의 가드너 색 (니트)을 갖는, 톨유 로진 및 펜타에리트리톨로부터 유래된 로진 에스테르; 및 로진 에스테르 4, 즉 4.5의 가드너 색 (니트)을 갖는 실바라이트(SYLVALITE)® RE 100L)를 탄소 흡착제로 처리하였다. 활성탄으로의 처리는 로진 에스테르를 활성탄의 고정상에 통과시킴으로써 수행하였다. 구체적으로, 로진 에스테르를 1.5시간의 EBCT에서 질소

분위기 하에 활성탄 A-H (A = 칼콘® CAL 1240; B = 노리트® GAC 400; C = 노리트® C GRAN; D = 다르코® 1240; E = 메드웨스트바코(MEADWESTVACO)® WV-B30; F = 칼콘® CAL 1240-TR; G = 카르보캠(CARBOCHEM)® DC-40; H = 노리트® PK1-3)로 충전된 고정 탄소층을 가로질러 220℃에서 용융된 상태로 통과시켰다.

표 2는 다양한 활성탄으로의 처리 후에 로진 에스테르 2 내지 4의 가드너 색 (니트)뿐만 아니라, 활성탄으로의 처리시 가드너 색 (니트)에서의 변화를 포함한다. 표 2에 나타난 바와 같이, 활성탄으로의 처리는 로진 에스테르의 니트 가드너 색을 0.5 내지 1.7의 가드너 색 단위 감소시켰다. 활성탄으로의 처리는 또한 로진 에스테르의 황 농도를 감소시켰다.

<표 2> 로진 에스테르 2 내지 4의 활성탄으로의 처리

로진 에스테르 2의 활성탄으로의 처리			
활성탄	가드너 색 (니트)	Δ 가드너 색	황 농도 (ppm)
A	8.7	1.7	326.3
B	8.7	1.7	334.9
C	9.9	0.5	396
D	9.1	1.3	406
E	9.0	1.4	-
F	9.3	1.1	-
G	8.9	1.5	-
H	8.8	1.6	-
로진 에스테르 3의 활성탄으로의 처리			
흡착제	가드너 색 (니트)	Δ 가드너 색	황 농도 (ppm)
A	5.5	1.1	-
로진 에스테르 4의 활성탄으로의 처리			
흡착제	가드너 색 (니트)	Δ 가드너 색	황 농도 (ppm)
A	3.4	1.1	-
A = 칼콘® CAL 1240; B = 노리트® GAC 400; C = 노리트® C GRAN; D = 다르코® 1240; E = 메드웨스트바코® WV-B30; F = 칼콘® CAL 1240-TR; G = 카르보캠® DC-40; H = 노리트® PK1-3			

다양한 온도에서 로진 에스테르의 활성탄으로의 처리

로진 에스테르 5 (9.9의 가드너 색 (니트)을 갖는, 톨유 로진 및 펜타에리트리톨로부터 유래된 로진 에스테르)를, 온도를 160℃에서 220℃로 변화시킨 것을 제외하고, 상기 기재된 바와 같이 다양한 탄소 흡착제로 처리하였다.

표 3은 다양한 활성탄으로의 처리 후에 로진 에스테르 5의 가드너 색 (니트)뿐만 아니라, 활성탄으로의 처리시 가드너 색 (니트)에서의 변화를 포함한다. 표 3에 나타난 바와 같이, 보다 높은 온도에서 활성탄으로의 처리 결과 가드너 색이 감소되었다.

[0118] <표 3> 다양한 온도에서 로진 에스테르 5의 활성탄으로의 처리

온도 (°C)	활성탄	가드너 색 (니트)	Δ 가드너 색
160	C	10.6	1.1
180	C	8.8	1.1
180	D	8.5	1.4
220	A	7.4	2.5
C = 노리트® C GRAN; D = 다크코® 1240; A = 칼콘® CAL 1240;			

[0119]

[0120] 다양한 접촉 시간 동안 로진 에스테르의 활성탄으로의 처리

[0121] 탄소 흡착제와의 접촉 시간을 변화시키는 것을 제외하고, 로진 에스테르 1을 상기 기재된 방법을 사용하여 칼콘® 1240 GAC로 처리하였다.

[0122] 표 4는 1.5시간 및 4.5시간 동안 활성탄으로의 처리 후에 로진 에스테르 1의 가드너 색 (니트)에서의 변화를 포함한다. 표 4는 또한 활성탄으로의 처리 전후에 로진 에스테르 1의 이성질체 조성을 포함한다. 표 4에 나타난 바와 같이, 1.5시간에서 4.5시간으로 접촉 시간을 증가시키는 것이 가드너 색 감소에서 유의한 증가를 제공하지 않았다.

[0123] <표 4> 다양한 접촉 시간 동안 로진 에스테르 1의 활성탄으로의 처리

		로진 에스테 르 1	흡착된 로진 에스테르 1	흡착된 로진 에스테르 1
	접촉 시간 (시간)		1.5	4.5
	Δ 가드너 색 (니트)	-	1.1	1.2
이성질체 조성 (중량 퍼센트)	아비에트산 유형	24.90	18.32	20.14
	피마르산 유형	13.80	10.27	10.68
	데히드로아비에트 산	24.40	27.86	25.79
	디히드로아비에트 산	7.80	6.48	6.60
	기타 아비에트산	9.40	10.62	11.09
	세코데히드로아비 에트산	0.0	0.62	0.79
	다가불포화 로진산	1.80	2.06	2.64
	미확인 로진 이성질체	3.50	6.75	3.25
	지방산, 중성, 로진 피크	3.80	3.44	2.94
	용리 없음	10.60	13.57	16.08
	GC에 의한 총 중량%	89.40	86.43	83.92

[0124]

[0125] 활성탄을 사용한 로진 에스테르의 불균등화

[0126] 로진 에스테르 6 (9.9의 가드너 색 (니트), 100.3°C의 연화점, 및 405 ppm의 황 농도를 갖는 톨유 로진 에스테르)을, 처리 온도가 240°C인 것을 제외하고, 상기 기재된 방법을 사용하여 칼콘® 1240 GAC로 처리하였다. 흡착된 로진 에스테르 6은 7.4의 가드너 색 (니트), 94.1°C의 연화점, 및 350 ppm의 황 농도를 나타냈다.

[0127] 표 5는 240°C에서 활성탄으로의 처리 전후에 로진 에스테르 6의 이성질체 조성을 포함한다. 표 5에 나타난 바와 같이, 240°C에서 로진 에스테르의 활성탄으로의 처리는, 로진 에스테르 중 데히드로아비에트산 및 디히드로

아비에트산의 중량 퍼센트에서의 증가 및 아비에트산-유형 산의 중량 퍼센트에서의 감소에 의해 나타낸 바와 같이, 로진 에스테르의 불균등화를 유도하였다.

[0128] <표 5> 활성탄을 사용한 로진 에스테르 6의 불균등화

		로진 에스테르 6	흡착된 로진 에스테르 6	Δ (%)
물리적 특성	Δ 가드너 색 (니트)	9.9	7.4	
	연화점 (°C)	100.3	94.1	
	황 농도 (ppm)	405	350	
이성질체 조성 (중량 퍼센트)	아비에트산 유형	31.8	23.8	-8.0
	피마르산 유형	13.8	12.8	-1.0
	데히드로아비에트산	26.0	31.8	5.8
	디히드로아비에트산	5.7	7.2	1.5
	기타 아비에트산	12.9	10.8	-2.1
	세코데히드로아비에트산	0.0	0.0	0.0
	다가불포화 로진산	1.1	1.2	0.1
	미확인 로진 이성질체	5.1	7.4	2.3
	지방산, 중성, 로진 피크	3.6	5.1	1.5

[0129]

[0130] 첨부된 청구범위의 조성물 및 방법은, 청구범위의 몇 가지 측면의 예시로서 의도되는, 본원에 기재된 구체적 조성물 및 방법에 의해 범주가 제한되지 않는다. 기능적으로 동등한 임의의 조성물 및 방법은 청구범위의 범주 내에 포함되는 것으로 의도된다. 본원에 나타내고 기재된 것들 이외에도 조성물 및 방법의 다양한 변형이 첨부된 청구범위의 범주 내에 포함되는 것으로 의도된다. 추가로, 본원에 개시된 단지 특정 대표적인 조성물 및 방법 단계가 구체적으로 기재되어 있지만, 구체적으로 언급되지 않더라도, 조성물 및 방법 단계의 다른 조합도 또한 첨부된 청구범위의 범주 내에 포함되는 것으로 의도된다. 따라서, 단계, 요소, 성분, 또는 구성 성분의 조합이 본원에 명시적으로 또는 덜 언급될 수 있지만, 명시적으로 언급되지 않더라도, 단계, 요소, 성분, 및 구성 성분의 다른 조합이 포함된다.

[0131] 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 "포함하는" 및 그의 변형은 용어 "포함한" 및 그의 변형과 동의어로 사용되고, 개방된 비제한적인 용어이다. 비록 용어 "포함하는" 및 "포함한"이 다양한 실시양태를 기재하기 위해 본원에서 사용되었지만, 용어 "본질적으로 로 이루어진" 및 "로 이루어진"은 "포함하는" 및 "포함한" 대신에 사용되어 본 발명의 보다 구체적 실시양태를 제공할 수 있고 또한 개시된다. 명시된 경우 이외에, 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 형상, 치수 등을 표시하는 모든 수치는 적어도, 그리고 통상의 반올림 접근법 및 유효 숫자의 수의 견지에서 해석되는, 청구범위의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려는 시도로서가 아닌 것으로 이해되어야 한다.

[0132] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용된 모든 과학 기술 용어는 개시된 발명이 속하는 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본원에 인용된 간행물 및 이들이 인용하는 자료들은 구체적으로 참조로 포함된다.