

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C08G 59/50 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년08월08일 10-0607977 2006년07월26일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2004-0007741 2004년02월06일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0071651 2004년08월12일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장      10/359,450      2003년02월06일      미국(US)

(73) 특허권자      에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드  
미합중국 펜실베이니아주 18195-1501 알렌타운시 해밀턴 블라바야드 7201

(72) 발명자      울만마이클  
미국펜실베이니아주18011엘버티스체스넛서클웨스트487

베데이지가미니안다  
미국펜실베이니아주18017베들레헴애솔리레인4608

두보웍데이비드앨런  
미국펜실베이니아주18104알렌타운사우스17스트리트228

보이스스티븐마이클  
미국펜실베이니아주18014베스에반우드로드2462

(74) 대리인      강승옥  
김성기

심사관 : 신귀임

(54) 메틸렌디아닐린 상동체의 수소화 및 이것으로 경화된에폭시 수지

요약

본 발명은 메틸렌 다리결합 폴리(지환족-방향족)아민의 혼합물로 경화된 개선된 폴리에폭시드 수지 및 상기 폴리에폭시드 수지, 뿐만 아니라 상기 메틸렌 다리결합 폴리(지환족-방향족)아민의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 개선점은 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 및 15 아닐린 또는 메틸 치환 아닐린 유도체의 형태로 소중합체의 실질적인 양(35 내지 85 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%)을 함유하는 포름알데히드와 아닐린 또는 메틸 치환 아닐린의 부분 수소화 축합 생성물로 구성된 경화제(이하, "중질 MPCA"라고 함)를 사용하는 것에 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 혼합된 메틸렌 다리결합 폴리(시클로헥실-방향족)아민 및 이것의 제조 방법, 그리고 혼합된 메틸렌 다리결합 폴리(시클로헥실-방향족)아민으로 경화된 개선된 에폭시 수지 및 상기 에폭시 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

지방족 및 방향족 폴리아민은 경화 에폭시 수지 분야에 사용되고 있다. 지방족 아민이 방향족 폴리아민보다 더 빠른 속도로 에폭시 수지와 반응하는 것은 널리 알려져 있다. 지방족 폴리아민은 실온에서 경화를 수행하는 반면에, 대체로 방향족 아민은 보다 엄격한 경화 조건 또는 촉진제로서 작용하는 첨가제를 요한다.

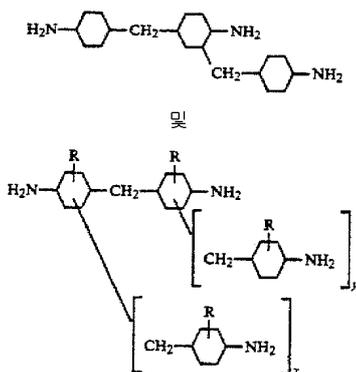
에폭시 수지 및 경화제로서 방향족 및 지환족 아민의 이용을 기술하고, 따라서 대표적인 수소화 공정을 포함하는 대표적인 특허는 다음과 같다:

미국 특허 제2,817,644호에는 폴리에폭시드와 수소화 방향족 1차 또는 2차 아민을 반응시킴으로써 폴리에폭시드를 경화 및 수지화시키는 방법이 개시되어 있다. 수소화되어 지환족 대응부를 형성할 수 있는 방향족 수지의 예로는 p,p'-메틸렌디아닐린, 2,4-디아미노톨루엔 등이 있다. 수소화 방향족 아민은 우수한 경도와 우수한 내용제성 및 내수성을 가진 에폭시 수지 생성물을 제공한다.

미국 특허 제2,981,711호에는 다가 페놀의 폴리글리시딜에테르와 에피클로로히드린의 반응에 의해 형성된 에폭시 수지에 대한 경화제로서 아민의 용도가 개시되어 있다. 방향족 및 지환족 아민이 제공되고, 이들은 파라,파라'-디아미노디페닐메탄, 파라,파라'-디아미노디페닐프로판이 있고, 지환족 아민으로는 디아미노디시클로헥실메탄(종종 PACM이라고 함), 디아미노디시클로헥실프로판 및 디아미노트리시클로헥실메탄이 있다.

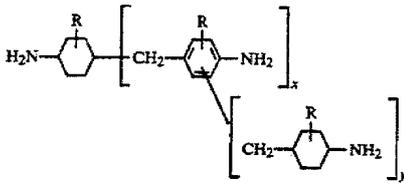
미국 특허 제3,959,374호에는 미량의 불순물 및 소중합체를 함유하는 메틸렌 다리결합 폴리페닐아민의 접촉 수소화 방법이 기재되어 있다. 보다 구체적으로, 이들 불순물 및 소중합체를 함유하는 미정제 메틸렌디아닐린 공급물은 루테늄 촉매의 존재 하에서의 수소화 전에 니켈 함유 수소화 촉매의 존재 하에 수소로 초기에 처리된다. 이 전처리는 니켈 및 코발트와 관련된 저 수율(52.4%) 및 장기간의 반응 시간을 극복한다. 전처리의 부재시, 루테늄 촉매는 정제된 메틸렌디아닐린의 수소화에 통용되더라도, 불순물, 예컨대 이성체 불순물을 함유하는 메틸렌 디아닐린 공급물의 수소화에는 적당하지 않다.

미국 특허 제4,226,737호 및 제4,321,353호에는 하기 화학식으로 표시되는 메틸렌 다리결합 폴리지방족 폴리아민인 에폭시 경화제가 개시되어 있다:



상기 식에서, x 및 y는 0 내지 2이고, x + y의 합계는 1 내지 4이다. 통상적으로, 상기 경화제는 주로 메틸렌 다리결합 트리시클로헥실트리아민 50 내지 75% 및 테트라시클로헥실테트라아민 15 내지 30%로 구성된다. 상기 특허는 이 경화제가 저휘발성 및 감소된 독성을 가졌다는 점에서 종래 기술로 대면하게 되는 실질적인 문제점을 극복하였다고 보고하였다. 또한, 상기 특허는 1,2-시클로헥산디아민과 비교하여 더 높은 유리 전이 온도 및, 따라서 개선된 열 특성이 달성될 수 있다고 보고하였다.

미국 특허 제5,280,091호에는 포름알데히드와 아닐린 또는 톨루이딘의 3원 및 4원 고리 소중합체 축합 생성물의 부분 수소화가 하기 화학식으로 표시되는 메틸렌 다리결합 폴리(지방족-방향족)아민(경우에 따라 "MPCA"라고 함)의 혼합물을 형성한다고 교시되어 있다:



상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이고, x는 1 내지 3이며, y는 0 내지 2이고, x와 y의 합계는 2 내지 4이다. 수소화된 생성물은 증류에 의해 정제되고, 경화제로서 사용되어 우수한 광택 및 물 얼룩 내성, 저독성, 우수한 열 특성, 내약품성 및 기계적 특성을 가진 에폭시 수지를 생성한다.

영국 특허 제1,536,808호에는 메틸렌 다리결합 방향족 아민, 예컨대 메틸렌디아닐린(MDA)의 수소화 방법이 개시되어 있다. 상기 특허는 혼합된 이성체 메틸렌 다리결합 폴리시클로헥실폴리아민이 인접 에폭시에 대한 경화제로서 유용하다는 것이 널리 공지되어 있음을 시사한다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 메틸렌 다리결합 폴리(지환족-방향족)아민의 혼합물로 경화된 개선된 폴리에폭시드 수지 및 그러한 폴리에폭시드의 제조 방법, 뿐만 아니라 메틸렌 다리결합 폴리(지환족-방향족)아민 조성물 및 그것의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 개선점은 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 및 15 아닐린 또는 메틸 치환 아닐린 유도체의 형태로 소중합체의 실질적인 양(35 내지 85 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%)을 함유하는 포름알데히드와 아닐린 또는 메틸 치환 아닐린의 부분 수소화 축합 생성물로 구성된 경화제(이하, "중질 MPCA"라고 함)를 사용하는 것에 있다. 중질 MPCA는 축합 생성물을 부분 수소화한 다음, 증류에 의해 그 안에 함유된 2-고리 수소화 유도체를 분리함으로써 형성된다. 이것은 증류로부터의 저분획으로서, 저 레벨(통상, 10 중량% 미만)의 수소화 2-고리 성분을 가지며, 고 농도의 수소화 및 부분 수소화 소중합체를 가져서 에폭시 경화제 또는 그 성분으로서 사용된다.

전술한 바와 같은 중질 MPCA를 사용하면, 종래의 MPCA로 경화되는 통상의 특성을 달성하지만, 종래 기술의 에폭시 경화제와 관련한 주요 문제점도 극복하며, 이들 이점은 다음을 포함한다:

최소 ~150°C의 유리 전이 온도(Tg)를 나타내는 아민과 경화된 에폭시 수지를 생성하는 능력;

우수한 가교 부위 당 중량(Mc)치, 예컨대 ~300 이하, 통상적으로 150 내지 최대 300의 에폭시 수지를 생성하는 능력;

필라멘트 권취 오일 필드 파이프와 같은 고온용에 적합한 에폭시 수지를 생성하는 능력. 통상의 에폭시 중합체는 고무상이 되고, 강도를 손실하지만, 이들이 중질 MPCA로 경화되면, 에폭시 중합체는 유리상이고 고온 용도에서 강도를 갖게 된다; 및

우수한 열 특성, 내약품성 및, 복합체 및 건축 용도에 요구되는 파괴 인성, 가요성, 신장, 강도 등을 비롯한 기계적 특성을 가진 에폭시 조성물을 생성하는 능력.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 메틸렌 다리결합 폴리(시클로헥실-방향족)아민을 사용하여 경화될 수 있는 폴리에폭시드는 분자 당 1 이상의 에폭시기기를 가지며, 상기 에폭시기는 통상적으로 말단 1,2-에폭시기인 폴리에폭시드를 포함한다. 폴리에폭시드는 널리 알려져 있으며, 대표적인 폴리에폭시드는 미국 특허 제3,351,610호; 미국 특허 제4,447,586호; 및 미국 특허 제4,946,925호에 기재되어 있으며, 이들 특허는 참고 인용한다. 액상 및 고상 폴리에폭시드를 사용할 수 있지만, 액체인 폴리에폭시드가 바람직하다. 통용되는 폴리에폭시드의 예로는 페놀 및 지방족 폴리올을 주 성분으로 하는 것들이 있다. 통용되는 대표적인 페놀계 폴리에폭시드로는 다가 페놀 및 에피할로히드린으로부터 유도되는 다가 페놀의 글리시딜 폴리에테르가 있다. 일반적으로, 생성되는 폴리에폭시드는 약 100 내지 1,000 범위의 에폭시드 당량을 가질 것이다.

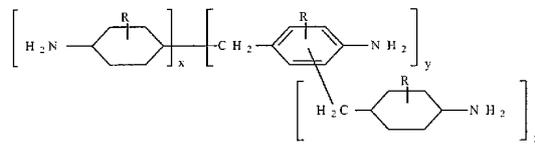
폴리에폭시드의 제조에 사용되는 에피할로히드린으로는 에피클로로히드린 및 에피브로모히드린이 있으며, 다가 페놀로는 레조르시놀, 히드로퀴논, 통상적으로 비스페놀 F로 언급되는 디(4-디히드록시페닐)메탄; 및 통상적으로 비스페놀 A로 언급되는 디(4-히드록시페닐)프로판 및 노블락이 있으며, 여기서 페놀계 기는 메틸렌기에 의해 다리결합된다. 이들 다가 페놀 중에서, 비스페놀 A를 주 성분으로 하는 것이 가장 통상적이며 본 발명의 실시예 바람직하다.

지방족 에폭시드, 예컨대 비닐시클로헥센 디옥시드; 3,4'-에폭시-시클로헥실메틸-3,4-에폭시-시클로헥산 카르복실레이트 및, 1,4-부탄디올 또는 폴리프로필렌 글리콜과 같은 폴리알콜의 액상 폴리글리시딜 에테르도 사용할 수 있다.

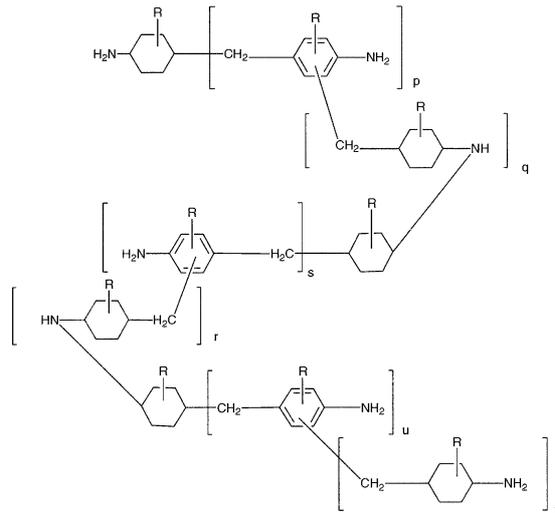
중질 MPCA 및 그것의 유도체로 경화될 수 있는 폴리에폭시드의 다른 유형은 에피할로히드린을 방향족 또는 지방족 폴리 카르복실산과 반응시킴으로써 제조된 글리시딜 폴리에스테르이다. 글리시딜 아민으로부터의 글리시딜 작용기를 이용하는 폴리에폭시드도 사용할 수 있다. 이 글리시딜 작용기는 폴리아민을 에피할로히드린과 반응시킴으로써 제공된다.

중질 MPCA 증류 혼합물 또는 저부의 중질 성분은 하기 화학식 1 및 2로 표시된다:

화학식 1



화학식 2



상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이고, x는 1 내지 13이며, y는 1 내지 13이고, z는 1 내지 13이며, x, y 및 z의 합계는 3 내지 15이고, p는 0 내지 14이며, q는 1 내지 14이고, p와 q의 합계는 1 내지 14이며, r은 0 내지 14이고, s는 0 내지 14이며, r과 s의 합계는 1 내지 14이고, u는 0 내지 14이며, v는 0 내지 14이고, u와 v의 합계는 1 내지 14이며, 고리의 총 수는 3 내지 15이다.

상기 화학식은 중질 MPCA 내 성분의 대형 분획을 나타내지만, 중질 MPCA는 용출성 분획 및 비용출성 분획의 백분율에 관하여 더 구별된다. 통상의 MPCA에서와 같이, 중질 MPCA도 기체 크로마토그래피에 의해 분석될 수 있는 용출성 분획을 함유한다. 여기서, MPCA와 중질 MPCA 간의 차이는 비용출성 분획의 백분율에 있다. 통상적으로, MPCA는 약 10 중량% 이하의 비용출성 분획의 레벨을 가진다. 통상적으로, 중질 MPCA는 중질 MPCA의 15 중량% 이상, 통상적으로 20 중량% 이상의 실질적인 비용출성 분획을 가진다. 상기 화학식에서, 비용출물은 5 이상의 고리를 가진 것을 특징으로 한다.

중질 MPCA의 조성의 이해를 구하기 위한 노력에서, 분석은 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화 질량 분광계(MALDI)에 의해 수행하였다. MPCA 및 중질 MPCA의 분석은 표 1에 나타내며, 용출성 및 비용출성 분획 둘 다 포함한다.

중질 MPCA 조성물을 생성하는 공급 원료는 고 백분율의 소중합체를 가진, 즉 공급 원료의 35 내지 85 중량%, 일반적으로 40 내지 60 중량%인 MDA 또는 메틸 치환 MDA를 주성분으로 한다. 이는 소중합체 함량이 15 내지 30%, 통상적으로 약 15% 범위의 미국 특허 제5,280,091호에 사용된 메틸렌디아닐린 공급 원료와 대비된다.

중질 MPCA 형성 공급 원료는 아닐린 또는 메틸 치환 아닐린 및 포름알데히드로부터 원하는 공급물을 직접 합성하여, 35 내지 85 중량% 소중합체를 가진 공급 원료를 형성함으로써 달성될 수 있다. 통상의 공급 원료는 MDA-15 및 MDA-50으로 언급된다. 통상적으로, MDA-15 및 MDA-50은 각각 85% 소중합체 및 50% 소중합체 함량을 가진다. 대안으로, 중질 MPCA 형성 공급 원료는 상이한 등급의 메틸렌 다리결합 폴리페닐아민을 혼합하고, 이어서 이들 공급물을 부분적으로 수소화함으로써 이루어질 수 있다. 예를 들면, 저 소중합체 함량의 공급 원료, 예컨대 MDA-85 또는 MDA-100을 MDA-15 또는 MDA-50과 혼합함으로써 중질 MPCA 형성 공급 원료를 형성할 수 있다. 혼합의 경우, 공급 원료는 고 소중합체 함량 물질, 즉 35 내지 85% 소중합체의 부분을 함유한다. 부분 수소화 생성물의 종류시, 중질 성분 및 비용출성 부분은 저부분 확에 남아있다. MDA 공급 원료에 존재하는 2 고리 물질은 종류 공정에서 오버헤드로서 제거된다.

미정제 중질 MPCA 형성 공급 원료의 수소화는 수소화 촉매를 사용하여 널리 공지된 공정에 의해 실행될 수 있다. 통상적으로, 루테튬 또는 로튬 촉매 또는 상기 두 촉매의 혼합물을 사용하여 수소화를 수행한다. 미정제 메틸렌디아민 또는 디(4-아미노-3-메틸페닐)메탄 내 불순물의 대부분은 수소화 촉매에 독으로 작용하며, 수소화를 실행하기 위해 예방 조치를 취해야 한다. 실질적으로 모든 2 고리 메틸렌디아닐린 또는 디(4-아미노-3-메틸페닐)메탄을 적어도 부분적으로 수소화된 생성물로 전환시키기 위하여, 반응 시간은 1 시간 내지 수 일 범위의 기간 동안 연장할 수 있다. 반응 온도 범위는 130°C 내지 210°C, 바람직하게는 170°C 내지 200°C이다. 반응 압력은 500 내지 4000 psig(3549 내지 27,681 kPa) 수소, 바람직하게는 700 내지 950 psig(4928 내지 6652 kPa) 범위이다. 반응 시간은 미정제 MDA 내 불순물의 양에 따라 달라지지만, 루테튬 함량을 증가시킨다면, 일반적으로 수소화 시간(유도 기간)을 감소시킬 수 있다.

샘플링에 의한 수소화 공정이 모니터링은 소정의 수소화도가 언제 얻어지는 지를 측정하는 최상의 방법이다. 저압 공정(700 내지 1500 psig(4928 내지 10,444 kPa))를 사용하는 경우, 2 고리 메틸렌디아닐린이 약 1%, 통상적으로 약 0.5% 미만, 바람직하게는 약 0.1% 미만인 경우, 완료된 것으로 간주한다. 이와는 대조적으로, 고압 공정이 사용되는 경우, 미정제 방향족 생성물의 완전 수소화를 할 수 있다. 이 경우, 반응은 실질적으로 모든 2 고리 메틸렌디아닐린이 완전 수소화 또는 부분 수소화 생성물로 전환된 직후 및 소중합체, 즉 3 이상의 고리 성분의 모든 방향족 고리의 완전 수소화 전에 종결되어야 한다. 두 수소화 공정, 특히 고압 공정에서의 문제점은 수소화가 고 레벨로 진행될 때 고급 2차 아민 형성이 일어날 수 있다는 것이다. 2차 아민 형성은 경화시 생성된 에폭시의 특성에 영향을 줄 수 있는데, 예를 들면 이는 더 낮은 Tg를 가져온다. 중질 MPCA 형성 공급 원료의 수소화는 크기가 4 내지 15 고리인 2차 아민을 생성한다. 그리고, 중질 MPCA 내 2차 아민의 레벨은 25 중량% 미만인 것이 바람직하다. 그렇지 않으면, 생성된 에폭시 수지의 Tg는 악영향을 미칠 것이다.

수소화에 적당한 촉매는 불활성 캐리어 상의 로튬 및 루테튬으로 구성되며, 대표적인 캐리어로는 탄소, 탄산칼슘, 희토류 산화물, 예컨대 세륨, 프라세오디뮴 또는 란탄; 희토류 산화물 또는 탄산염; 알루미늄; 황산바륨; 키젤구어; 푸미스; 티타니아; 규조토; 및 알칼리토 성분, 예컨대 황산칼슘, 산화칼슘, 산화바륨 및 황산바륨이 있다. 바람직한 지지체 재료는 알루미늄 및 티타니아이며, 티타니아가 가장 바람직하다. 보통, 촉매는 약 0.01 내지 0.25 중량부 금속/중량부 지지체를 포함한다.

수소화 공정 내 촉매 시스템의 고효성을 유지하기 위하여, 촉매의 적어도 로튬 성분은 알칼리 변성시킬 것이 제안되었다. 촉매 시스템을 생성하기 위한 알칼리 변성 기술은 널리 알려져 있으며, 루테튬의 알칼리 변성에 대한 미국 특허 제 3,636,108호에 개시된 기술은 로튬의 생성에 이용될 수 있다. 그러한 방법은 참고 인용된다. 통상적으로, 그러한 알칼리 변성은 촉매 및 지지체 재료를, 알칼리 금속으로서 계산된 염기성 금속 화합물 0.1 내지 15 중량%를 제공하는 양으로 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨, 수산화리튬 또는 수산화칼륨, 또는 알칼리 금속 알콕시화물, 예컨대 메톡시화 또는 에톡시화 나트륨, 리튬 또는 칼륨으로 처리하는 단계를 수반한다. 종종, 촉매의 변성은 선택된 촉매 상의 금속 침착 도중 또는 이후에 촉매를 수성의 묽은 알칼리 금속 수산화물로 환원시키기 전에 수행된다. 또한, 알칼리 변성은 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 알콕시화물을 포함시키거나, 또는 암모니아를 첨가함으로써 수소화 도중에 계내에서 달성될 수 있다. 본 발명의 실시 목적을 위하여, 촉매는 환원 전에 알칼리 변성되고, 알칼리 금속 수산화물의 첨가로 계내에서 유지된다.

바람직한 촉매 시스템은 로튬 및 루테튬을 주성분으로 한다. 로튬 대 루테튬 비율은 12:1 내지 1:2, 바람직하게는 2:1 내지 4:5이다. 로튬 대 메틸렌 다리결합 폴리페닐아민 비율은 1:10 내지 1:3000 범위, 바람직하게는 약 1:2000이다. 염기성 알칼리는 알칼리 금속으로서 계산된 염기성 금속 화합물 0.1 내지 15 중량%를 제공하는 양으로 첨가된다.

MDA-50으로부터의 중질 MPCA 에폭시 경화제의 생성에서 놀라운 양태 중 하나는 저분획(증류 후)의 용출성 부분이 미국 특허 제5,280,091호에서 얻어진 MPCA와 매우 유사하다는 것이다. 예를 들면, 300°C 사출 온도로 기체 크로마토그래피 분석에 의해 측정하였을 때, 대표적인 중질 MPCA의 용출성 부분은 다음을 함유한다:

2,4-디(4-아미노시클로헥실메틸)시클로헥실아민 15.5%;

2,4-디(4-아미노시클로헥실메틸)아닐린 47%;

4,4'-디(4-아미노시클로헥실)디시클로헥실아민 4.0% 및

부분 수소화 트리메틸렌테트라아닐린 및 그것의 유사체 23.6%.

통상적으로, 기체 크로마토그래피 분석에 의해 측정하였을 때, 2 고리 성분이 실질적으로 없고, 비용출물이 실질적으로 없는, 미국 특허 제5,280,091호의 공급 원료로서 MDA-8를 사용하여 얻은 MPCA의 용출성 부분을 상기하면, 다음을 포함한다:

2,4-디(4-아미노시클로헥실메틸)시클로헥실아민 10 내지 37%;

2,4-디(4-아미노시클로헥실메틸)아닐린 67 내지 85%;

4,4'-디(4-아미노시클로헥실)디시클로헥실아민 0 내지 20% 및

부분 수소화 트리메틸렌테트라아닐린 및 그것의 유사체 5 내지 14%.

유사하게, 전술한 바와 같이 MDA-85로부터 유도된 MDA-50 및 MPCA로부터의 중질 MPCA 혼합물의 아민 수소 당량은 통상적으로 50 내지 60 범위이다.

중질 MPCA와 MPCA 간의 한 가지 기본 조성 차이는 5 이상의 고리 성분의 상대 농도이다. 중질 MPCA 내 비용출성 분획은 15 내지 45%, 일반적으로 20 내지 40 중량%(통상적으로 약 25 중량%)인 반면에, MDA-85로부터의 MPCA는 비용출성 분획 5 내지 10%를 가진다. 비용출성이란, 분획이 GC 칼럼 내 분석을 위한 300°C의 온도에서 충분히 휘발성이지 않다는 것을 의미한다. 중질 MPCA 샘플은 5, 6, 7 및 심지어 8 고리 성분이 매우 풍부한 반면, 미국 특허 제5,280,091호에 기재된 통상적인 MPCA 경화제는 대부분 3 및 4 고리 성분으로 구성된다. MALDI 분석에 의하여, 중질 MPCA 내 5 이상의 고리 성분 대 2 내지 4 고리 성분의 비율은 1:1 이상이며, 통상적으로 2:1 이상이다. 이와는 대조적으로, 통상의 MPCA 내 5 이상의 고리 성분 대 2 내지 4 고리 성분의 비율은 통상적으로 1:1 미만이다.

폴리에폭시드는 중질 MPCA로 반응을 수행함으로써 통상의 방식으로 경화시킬 수 있다. 통상적으로, 폴리에폭시드와 반응하는 중질 MPCA 경화제의 양은 존재하는 폴리에폭시드의 화학량론적 또는 등량의 0.6 내지 1.7 배의 범위이다. 폴리에폭시드에 대한 중질 MPCA의 레벨은 아민 수소의 등가 중량 당 1 등가 중량 에폭시인 화학량론적 양의 약 0.9 내지 1.1 배인 것이 바람직하다.

다른 폴리아민 경화제는 중질 MPCA와 조합하여 사용할 수 있으며, 이들은 방향족 폴리아민, 예컨대 디에틸톨루엔디아민 및 메틸렌디아민; 및 지방족 아민, 예컨대 디(4-아미노시클로헥실)메탄(PACM), 이소포론디아민, 1,3-크실릴렌디아민 및 폴리알킬렌폴리아민, 예컨대 디에틸렌트리아민 및 트리에틸렌테트라아민 및 혼합된 메틸렌 다리결합 폴리(시클로헥실 방향족)아민, 및 4-(4'-아미노벤질)시클로헥실아민(ABCHA)이 있다. 많은 경우에서, 경화를 위한 아민 작용기는 중질 MPCA와 지방족 아민, 예컨대 PACM 또는 ABCHA 또는 둘 다의 혼합에 의해 제공된다.

에폭시 코팅, 몰드 조성물, 래커 등의 조제에 사용되는 통상의 촉진제, 가소제, 충전제, 유리 및 탄소 섬유, 안료, 용매 등을 사용할 수 있다. 이들 첨가제의 선택 및 양은 제조자의 선택 사항이다. 폴리에폭시드 수지에 대한 경화 온도 및 경화 시간의 조절은 제조자의 재량 내에 있다. 사용할 수 있는 대표적인 촉진제로는, 필수적인 것은 아니지만, 삼불화붕소 아민 착체 및 금속 플루오로보레이트 시스템, 예컨대 구리 플루오로보레이트; 치환 페놀류 및 3차 아민류, 예컨대 이미다졸, 2,4,6-트리(디메틸아미노)페놀 및 벤질디메틸아민이 있다.

하기 실시예는 본 발명의 다양한 구체예를 예시하고자 함이며, 그 범주를 제한하려는 것은 아니다.

## 일반 수소화 절차

이 절차에서, 2 미크론 필터를 통과시킨 MDA-50(미정제 MDA-50은 대략 50% 메틸렌 디아닐린, 20% 3 고리 메틸렌 다리결합 폴리페닐아민, 10% 4 고리 메틸렌 다리결합 폴리페닐아민 및 20% 5 이상의 고리 메틸렌 다리결합 폴리페닐아민으로 구성됨) 58 g, 테트라히드로푸란(THF) 84 g 및 10% LiOH 수용액 0.5 ml를 300 ml 오토클레이브 내에서 알루미늄상 4% 로듐 0.72 g 및 알루미늄상 5% 루테늄과 조합하였다. 반응기를 밀봉하고, 질소로 3 회 퍼지하였으며, 수소로 2 회 퍼지하고, 180°C에서 820 psig(5755 kPa)로 가압하였다. 촉매 시스템 내 고 루테늄 레벨을 가정하면, 반응은 유도 시간을 갖지 않았으며, 수소 밸리스트 탱크를 사용하여 유지된 일정 수소압 하에 완결되는 데 3.5 시간이 걸렸다.

반응 혼합물의 용출성 부분의 GC 분석은 1.3% 2,4-PACM, 44.7% 4,4-PACM(22% 트랜스-트랜스), 0.3% MDA, 28.6% 3 고리, 11.1% 4 고리 및 7.1% 2차 아민을 나타내었다.

합성으로부터의 반응 생성물을 분별 칼럼 내에서 진공 증류시켜 2 고리 성분을 제거하였다. 잔류물은 3 내지 10% PACM을 함유하였다.

## 실시에 1

일련의 에폭시 경화제를, 중질 MPCA 공급 원료로부터, 그리고 다양한 공급물을 혼합함으로써 생성하였다. 그 다음, 이들 샘플을 MPCA 에폭시 경화제와 비교하였는데, 이 MPCA는 미국 특허 제5,280,091호에 기초한 것이다.

샘플 1은 MDA-50을 수소화한 후, 2 고리 성분을 제거하고, 저부 분획으로서 중질 MPCA를 남김으로써 제조하였다.

샘플 2는 MDA-85(15% 소중합체)와 MDA-50의 1:1 혼합물을 수소화한 후, 2 고리 성분을 제거하고, 저부 분획으로서 중질 MPCA를 남김으로써 제조하였다.

샘플 3은 MDA-85와 MDA-50의 1:1 혼합물로부터 제조하였다. 수소화(더 높은 2차 아민 함량을 생성하는 정도로 수행함) 후, 2 고리 성분을 제거하였으며, 저부 분획으로서 중질 MPCA를 남겼다.

샘플 4는, 부분 수소화 메틸렌디아닐린(ABCHA)이 더 높은 레벨로 존재하는 반면, 2차 아민 함량은 낮은 점을 제외하고는 샘플 3과 유사하였다.

대조 샘플 5 내지 8은 동일한 MPCA 공급 원료, 즉 MDA-85(15% 소중합체)로부터 제조하였다.

샘플 5, 6 및 7은 별도의 샘플 제조, 열 경화 및 DMA 분석을 나타낸다. 샘플 8은 샘플 7의 제2 DMA 분석을 나타낸다. 샘플 9는 아민가가 낮은 MPCA로부터 제조하였다.

비용출성 부분의 조성차를 구분하는 것을 돕기 위하여, 비용출성 분획은 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화 질량 분광계(MALDI)에 의해 분석하였다. 이 방법은 혼합물 내 다양한 성분의 반응 인자를 고려하지 않으므로, 이 방법은 혼합물 내 성분의 절대 정량이 아닌, 각 혼합물 간의 각 성분의 상대 농도를 비교하는 데 사용되고 있다.

에폭시 경화제의 평가는 동적 기계적 분석에 의해 수행하였다. 중질 MPCA 조성물의 함수로서 유리 전이 온도와 가교 밀도의 실질적으로 예기치 않은 상승이 특히 주목받았다.

## 실험 조건

MPCA: 아민 수소 등가 중량(AHEW) = 55. 에폭시 수지: Epon 826, 에폭시 등가 중량(EEW) = 184. 혼합비: 에폭시 100 중량부 당 30 중량부 MPCA.

각각의 MPCA 샘플 및 에폭시 수지는 혼합 전에 50 내지 60°C로 예열하였다. MPCA 45 g + Epon 826 에폭시 수지 150 g + Byk A 520 공기 방출제 1 액적의 양을 1 분 동안 수동 혼합하고, 3,000 rpm에서 2 분 동안 원심분리한 다음, 8" x 8" x 1/8" 주조 몰드에 주입하였다. 주조물은 80°C에서 2 시간 + 150°C에서 3 시간 경화시킨 다음, 테스트 전에 상온으로 냉각시켰다.

동적 기계적 분석

샘플을 동적 기계적 분석기(DMA)에 의해 유리 전이 온도(Tg), 저장 모듈러스(G') 및 가교 부위 당 중량(Mc)에 대해 테스트하였다. 출발 온도는 -100℃였으며, 종말 온도는 250℃이고, 가열 속도는 10℃/분이었다.

유리 전이 온도 = Tan 델타 최대치

저장 모듈러스 = Tg + 30℃에서의 G' 값

가교 부위 당 중량(Mc) = RTd/G', 여기서 R = 기체 상수, T = 온도(K°), d = 밀도

$$Mc = (8.314 \times 10^7)(K^\circ)(1.1)/(G')$$

결과는 표 1에 나타낸다.

**[표 1]**

샘플	설명	GC 용출성 분석 - 성분, %	% 비용출물	MALDI 분석		Tg °C	Tg+30℃에서의 Mc	Tg+30℃에서의 G'
				고리 수	중량%			
1	수소화 MDA 50 아민값 8.71 meq/g "중질 MPCA"	2 고리, 4.9 3 고리, 62.5 4 고리, 3.6 ABCHA, 1.5 4 고리 Sec. 아민, 4.0	~25	2	0.8	176	209	2.11e8
				3	8.1			
				4	8.7			
				5	21.1			
				6	22			
				7	25.6			
				8	13.7			
				2	MDA-85와 MDA-50의 수소화 1:1 혼합물 아민값 8.76 meq/g			
3	8.2							
4	16.8							
5	15.5							
6	17.2							
7	14.6							
8	11.2							
9	7.5							
10	8.5							
3	MDA-85와 MDA-50의 수소화 9:1 혼합물 고 2차 아민값 8.06 meq/g	2 고리, 7.1 3 고리, 47.1 4 고리, 8.5 ABCHA, 0.1 4 고리 Sec. 아민, 33.5	~15			2	1.4	143
				3	8.4			
				4	27.7			
				5	8.8			
				6	11.9			
				7	10.3			
				8	11.7			
				9	9.8			
				10	6.4			
				11	3.5			
				4	MDA-85와 MDA-50의 수소화 9:1 혼합물 고 ABCHA 아민값 8.90 meq/g	2 고리, 0.8 3 고리, 69.3 4 고리, 11.1 ABCHA, 11.0 4 고리 Sec. 아민, 6.9	~15	
3	12.8							
4	11.4							
5	10.9							
6	13.9							
7	13.3							
8	11.6							
9	11.1							
10	8							

				11	4.6			
				12	1.8			
5	대조 MPCA #1 제조 #1 DMA 실행 #1 아민값 8.65 meq/g	2 고리, 9.4 3 고리, 54.5 4 고리, 7.7 ABCHA, 12.7 4 고리 Sec. 아민, 13.9	~ 10	2 3 4 5 6 7	4.6 25.6 45.3 13.8 7.1 3.6	151	370	1.13e8

6	대조 MPCA #1 제조 #2 DMA 실행 #2 아민값 8.65 meq/g	2 고리, 9.4 3 고리, 54.5 4 고리, 7.7 ABCHA, 12.7 4 고리 Sec. 아민, 13.9	~ 10	2 3 4 5 6 7	4.6 25.6 45.3 13.8 7.1 3.6	137	400	1.01e8
7	대조 MPCA #1 제조 #3 DMA 실행 #3 아민값 8.65 meq/g	2 고리, 9.4 3 고리, 54.5 4 고리, 7.7 ABCHA, 12.7 4 고리 Sec. 아민, 13.9	~ 10	2 3 4 5 6 7	4.6 25.6 45.3 13.8 7.1 3.6	143	394	9.46e7
8	대조 MPCA #1 제조 #3 DMA 실행 #4 아민값 8.65 meq/g	2 고리, 9.4 3 고리, 54.5 4 고리, 7.7 ABCHA, 12.7 4 고리 Sec. 아민, 13.9	~ 10	2 3 4 5 6 7	4.6 25.6 45.3 13.8 7.1 3.6	143	385	9.69e7
9	대조 MPCA #2 아민값 8.35 meq/g	2 고리, 10.8 3 고리, 42.1 4 고리, 8.0 ABCHA, 10.9 4 고리 Sec. 아민, 16.7	~ 10			137	400	9.18e7

**관찰**

상기 표로부터 알 수 있는 바와 같이, 중질 MPCA를 주성분으로 하는 샘플 1 내지 4는 종래의 MPCA 샘플(5 내지 9), 즉 미국 특허 제5,280,091호의 절차에 따라 제조한 것과 비교하여 Tg가 유의적으로 더 높고, Mc가 더 낮으며(가교 밀도가 더 큼), G' 값이 더 높은 에폭시 수지를 나타내었다.

구체적으로, 수소화 MDA-50을 주성분으로 하는 샘플 1은 놀라울 정도로 높은 Tg(>170°C) 및 낮은 Mc 값을 나타내었는데, 이는 종래의 MPCA를 사용한 샘플보다 가교가 유의적으로 더 높다는 것을 가리킨다. MALDI 분석으로부터, 샘플 1(비용출성 분획) 내 5 이상의 고리 성분 대 2 내지 4 고리 성분의 상대 비율이 4.7:1임을 주목해야 한다. 이와는 대조적으로, 실시예 5의 MALDI 분석에서는 5 이상의 고리 성분 대 2 내지 4 고리 성분의 비율이 약 0.3:1이었다. 통상적으로, MALDI 분석에 의해 측정된 바와 같이, 5 이상의 고리 성분 대 2 내지 4 고리 성분의 비율은 1:1 이상, 바람직하게는 2:1 이상이다.

샘플 1보다 용출성 분획 내 3 및 4 고리 소중합체 성분의 레벨이 낮은 MDA 혼합체로 제조된 샘플 3 및 4는 종래의 MPCA 샘플 5 내지 9보다 에폭시 수지 내 Mc 값이 유의적으로 더 낮았다(가교 밀도가 더 높음). 샘플 3 및 4는 샘플 1에 관하여 비용출성 분획 내 소중합체의 레벨이 더 높은 것으로 고려되지 않는다. 고 ABCHA 함량을 가진 샘플 4는 ABCHA 함량이 낮고 아민값이 낮은 샘플 3보다 Tg 및 G'이 유의적으로 더 높고, Mc가 더 낮은 것으로 나타났다. 그러나, 두 샘플은 가교 밀도 및 G' 값에 관하여 고 아민 값의 종래 MPCA 경화제를 주성분으로 하는 샘플보다 더 나은 특성을 나타낸다(예컨대, 샘플 3 및 4 대 샘플 5 내지 9).

핵심 양태는 고무상 정제 상태(Tg + 30°C)에서 더 높은 G' 값을 나타내는데, 이는 MPCA 경화된 에폭시 샘플, 즉 5 내지 9에 비하여 더 강한 중합체가 형성됨을 가리키는 것이다. 예를 들면, 경화제로서 MPCA를 사용하고, 비용출물이 더 낮은 샘플 5 내지 9는 e7 범위의 G' 값을 산출한다. 중질 MPCA 경화된 샘플 모두는 e8 범위의 G' 값을 나타낸다.

샘플 3 및 4 대 샘플 8에 관하여, MPCA의 전체 아민 값에 대한 2차 아민의 영향은 MDA-85로부터 제조된 것보다 MDA-50으로부터 제조된 MPCA에 대하여 유의적으로 더 작다는 것은 명백하다. Mc 및 G' 값에 주목하라. 샘플 3 및 4는 Tg가 ~140 내지 175°C인 반면에, 샘플 8은 140°C의 값을 가졌으며, 샘플 3은 유의적으로 더 높은 2차 아민, 에컨대 용출물의 30 중량% 이상(5 이상의 고리 성분 중에서 유사한 정도인 것으로 추정됨)을 가졌다.

고온 고 강도가 요망되는 항공 우주 복합체 및 필라멘트 권취 에폭시 파이프와 같은 용도에서, 고 소중합체 MDA를 주성분으로 하는 중질 MPCA 샘플은 시판 샘플에 비하여 상당한 이점을 제공한다. 또한, 더 높은 가교 밀도(즉, 저 Mc 값)는 주변 경화 제제에서 더 높은 내약품성 및 더 높은 배리어 특성에 해당한다.

요약하면, 중질 MPCA 경화 조성물은 조성이 유사하다고 가정할 때 에폭시 수지의 이와 같이 유의적으로 높은 Tg, 가교 밀도 및 G' 값을 결과한다는 것은 놀라운 일이다. 또한, 중질 MPCA 내 2차 아민 희석은 MPCA 경화제만큼 에폭시 수지 내 결과 특성에 영향을 주지 않는다는 것도 놀라운 일이다.

**발명의 효과**

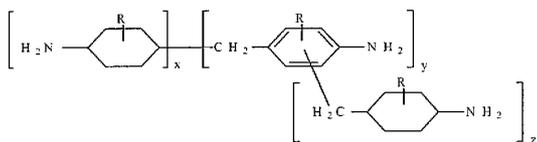
본 발명에 따라, 중질 MPCA를 사용하면, 중래의 MPCA로 경화되는 통상의 특성을 달성하지만, 중래 기술의 에폭시 경화제와 관련한 주요 문제점도 극복하며, 최소 ~150°C의 유리 전이 온도(Tg)를 나타내는 아민과 경화된 에폭시 수지를 생성하는 능력; 우수한 가교 부위 당 중량(Mc)치, 에컨대 ~300 이하, 통상적으로 150 내지 최대 300의 에폭시 수지를 생성하는 능력; 필라멘트 권취 오일 필드 파이프와 같은 고온용에 적합한 에폭시 수지를 생성하는 능력; 및 우수한 열 특성, 내약품성 및, 복합체 및 건축 용도에 요구되는 파괴 인성, 가요성, 신장, 강도 등을 비롯한 기계적 특성을 가진 에폭시 조성물을 생성하는 능력의 이점을 제공한다.

**(57) 청구의 범위**

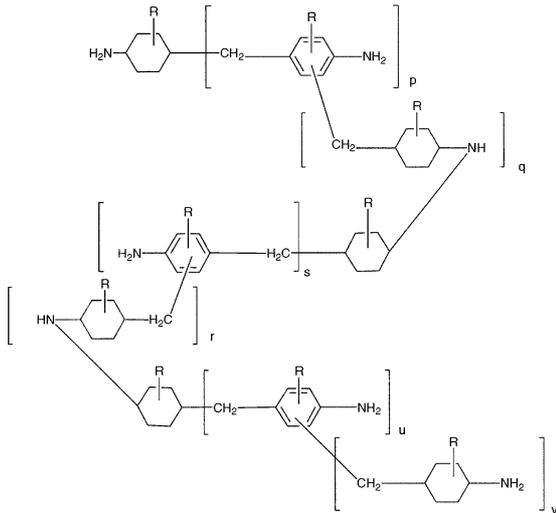
**청구항 1.**

폴리아민 경화제로 경화된 말단 1,2-에폭시기를 가진 다가 알콜의 폴리글리시딜 에테르의 반응 생성물을 포함하는 폴리에폭시드 수지로서, 상기 경화제는 메틸렌 다리결합 폴리(시클로헥실-방향족)아민 혼합물(이하, 중질 MPCA라고 함)을 포함하고, 상기 중질 MPCA는 하기 화학식 1 및 2로 표시되는 3 고리 이상의 고리 성분을 함유하며, 상기 중질 MPCA의 적어도 15 내지 40%는 300°C 사출기 온도에서 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였을 때 비용출성이고, MALDI 분석에 의해 측정하였을 때 비용출성 분획 내 5 이상의 고리 성분 대 2 내지 4 고리 성분의 비율은 1:1 이상이고, 상기 중질 MPCA는 상기 폴리아민 경화제의 적어도 일부를 포함하는 것인 폴리에폭시드 수지:

**화학식 1**



**화학식 2**



상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이고, x는 1 내지 13이며, y는 1 내지 13이고, z는 1 내지 13이며, x, y 및 z의 합계는 3 내지 15이고, p는 0 내지 14이며, q는 0 내지 14이고, p와 q의 합계는 1 내지 14이며, r은 0 내지 14이고, s는 0 내지 14이며, r과 s의 합계는 1 내지 14이고, u는 0 내지 14이며, v는 0 내지 14이고, u와 v의 합계는 1 내지 14이며, 고리의 총 수는 3 내지 15이다.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 상기 중질 MPCA는 아민 수소 당량이 50 내지 60인 폴리에폭시드 수지.

**청구항 3.**

제2항에 있어서, 다가 알콜의 폴리글리시딜 에테르는 비스페놀 A의 폴리글리시딜 에테르 또는 비스페놀 F의 폴리글리시딜 에테르인 폴리에폭시드 수지.

**청구항 4.**

제3항에 있어서, 상기 화학식 중의 R은 수소인 폴리에폭시드 수지.

**청구항 5.**

제4항에 있어서, 상기 다가 알콜의 폴리글리시딜 에테르는 비스페놀 A의 폴리글리시딜 에테르인 폴리에폭시드 수지.

**청구항 6.**

제5항에 있어서, 중질 MPCA의 적어도 20 내지 40 중량%는 비용출성인 폴리에폭시드 수지.

**청구항 7.**

폴리아민 경화제로 경화된 말단 1,2-에폭시기를 가진 다가 알콜의 폴리글리시딜 에테르의 반응 생성물을 포함하는 폴리에폭시드 수지로서, 상기 폴리에폭시드 수지는 부분 수소화 메틸렌 다리결합 아닐린 유도체의 폴리아민 경화제 혼합물로

적어도 부분적으로 경화된 것이며, 상기 폴리아민 경화제 혼합물은 그 성분으로서 35 내지 85 중량% 소중합체 함량을 가진 메틸렌 다리결합 아닐린 조성물을 가진 공급 원료를 수소화한 후, 그로부터 2 고리 메틸렌 다리결합 아닐린을 제거하기 위하여 생성된 반응 생성물을 증류하고, 상기 폴리아민 경화제 혼합물로서 저부 분획(중질 MPCA를 말함)을 회수함으로써 형성되며, 상기 중질 MPCA의 적어도 15 내지 40%는 300℃ 사출기 온도에서 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였을 때 비용출성이고, MALDI 분석에 의해 측정하였을 때 비용출성 분획 내 5 이상의 고리 성분 대 2 내지 4 고리 성분의 비율은 1:1 이상인 것인 폴리에폭시드 수지.

### 청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 다가 알콜의 폴리글리시딜 에테르는 비스페놀 A의 폴리글리시딜 에테르 또는 비스페놀 F의 폴리글리시딜 에테르인 폴리에폭시드 수지.

### 청구항 9.

제8항에 있어서, 다가 알콜의 폴리글리시딜 에테르는 비스페놀 A의 폴리글리시딜 에테르인 폴리에폭시드 수지.

### 청구항 10.

제9항에 있어서, 중질 MPCA의 적어도 20 내지 40 중량%는 300℃ 사출기 온도에서 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였을 때 비용출성 분획이고, 중질 MPCA가 25중량% 미만의 2차 아민을 포함하는 것인 폴리에폭시드 수지.

### 청구항 11.

삭제

### 청구항 12.

제10항에 있어서, MALDI 분석에 의해 측정하였을 때 비용출성 분획 내 5 이상의 고리 성분 대 2 내지 4 고리 성분의 비율은 2:1 이상인 폴리에폭시드 수지.

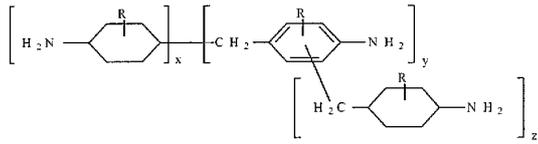
### 청구항 13.

제9항에 있어서, 메틸렌 다리결합 아닐린 조성물을 위한 공급 원료는 40 내지 60 중량% 소중합체 함량을 가진 것인 폴리에폭시드 수지.

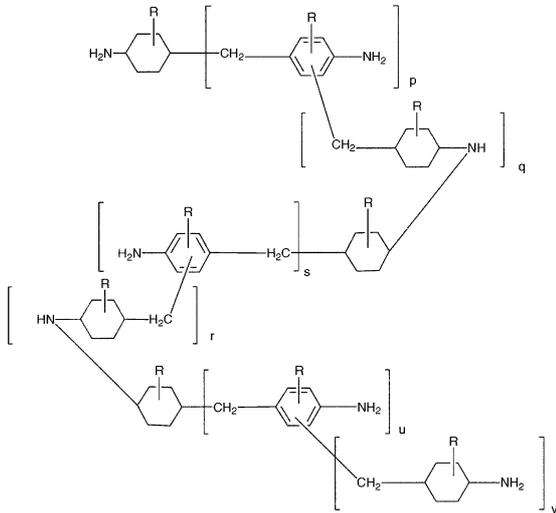
### 청구항 14.

다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르를 폴리아민 경화제와 반응시킴으로써 에폭시 수지를 형성하는 방법으로서, 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르 대 폴리아민 경화제의 비율은 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르의 에폭시 당량 당 0.6 내지 1.7 아민 수소이고, 상기 방법은 중질 MPCA로 언급되는 폴리아민 경화제 혼합물을 사용하는 것을 포함하며, 상기 중질 MPCA는 하기 화학식 1 및 2로 표시되는 3 고리 이상의 고리 성분을 함유하며, 상기 폴리아민 경화제의 적어도 일부는 고리의 총 수가 3 내지 15이고, 상기 중질 MPCA의 적어도 15 내지 40%는 300℃ 사출기 온도에서 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였을 때 비용출성이고, MALDI 분석에 의해 측정하였을 때 비용출성 분획 내 5 이상의 고리 성분 대 2 내지 4 고리 성분의 비율은 1:1 이상인 방법:

### 화학식 1



화학식 2



상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이고, x는 1 내지 13이며, y는 1 내지 13이고, z는 1 내지 13이며, x, y 및 z의 합계는 3 내지 15이고, p는 0 내지 14이며, q는 0 내지 14이고, p와 q의 합계는 1 내지 14이며, r은 0 내지 14이고, s는 0 내지 14이며, r과 s의 합계는 1 내지 14이고, u는 0 내지 14이며, v는 0 내지 14이고, u와 v의 합계는 1 내지 14이다.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 폴리아민 경화제로서 사용되는 중질 MPCAs의 적어도 20 내지 40 중량%는 300°C 사출기 온도에서 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였을 때 비용출성 분획이고, 중질 MPCAs가 25중량% 미만의 2차 아민을 포함하는 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르는 비스페놀 A의 폴리글리시딜 에테르 또는 비스페놀 F의 폴리글리시딜 에테르인 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 화학식 중의 R은 수소인 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 폴리글리시딜 에테르는 비스페놀 A의 폴리글리시딜 에테르인 방법.

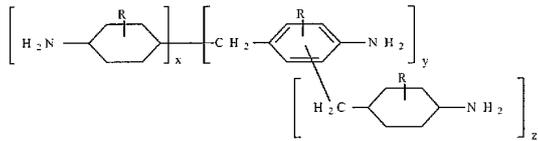
청구항 19.

제18항에 있어서, MALDI 분석에 의해 측정하였을 때 비용출성 분획 내 5 이상의 고리 성분 대 2 내지 4 고리 성분의 비율은 2:1 이상인 방법.

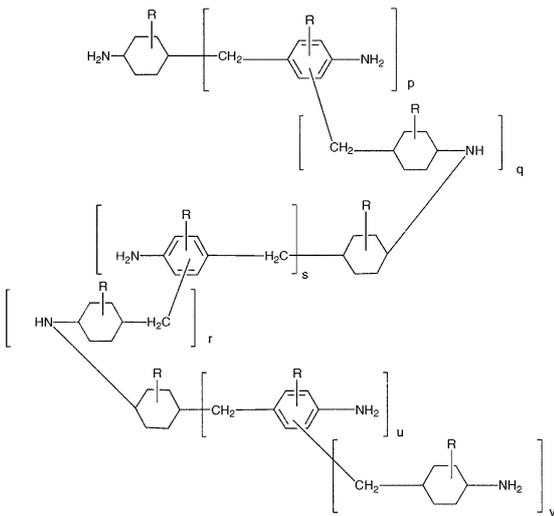
**청구항 20.**

하기 화학식 1 및 2로 표시되는 3 고리 이상의 고리 성분을 함유하고, 상기 혼합물의 적어도 15 내지 40 중량%는 300°C 사출기 온도에서 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였을 때 비용출성이고, MALDI 분석에 의해 측정하였을 때 비용출성 분획 내 5 이상의 고리 성분 대 2 내지 4 고리 성분의 비율은 1:1 이상인 메틸렌 다리결합 폴리(시클로헥실-방향족)아민 혼합물:

**화학식 1**



**화학식 2**

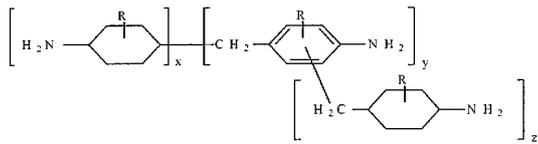


상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이고, x는 1 내지 13이며, y는 1 내지 13이고, z는 1 내지 13이며, x, y 및 z의 합계는 3 내지 15이고, p는 0 내지 14이며, q는 0 내지 14이고, p와 q의 합계는 1 내지 14이며, r은 0 내지 14이고, s는 0 내지 14이며, r과 s의 합계는 1 내지 14이고, u는 0 내지 14이며, v는 0 내지 14이고, u와 v의 합계는 1 내지 14이며, 고리의 총 수는 3 내지 15이다.

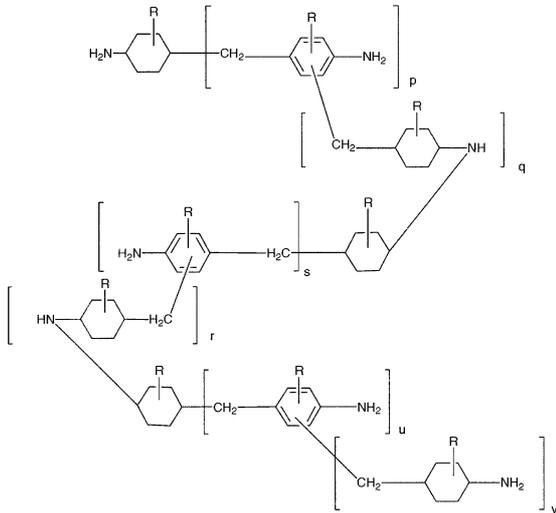
**청구항 21.**

소중합체를 가진 메틸렌디아닐린의 부분 수소화에 의한 부분 수소화 메틸렌 다리결합 아닐린 혼합물의 형성 방법으로서, 상기 방법은 하기 화학식 1 및 2로 표시되는 3 고리 이상의 고리 성분을 함유하고, 적어도 15 내지 40 중량%는 300°C 사출기 온도에서 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였을 때 비용출성 분획이고, MALDI 분석에 의해 측정하였을 때 비용출성 분획 내 5 이상의 고리 성분 대 2 내지 4 고리 성분의 비율은 1:1 이상인 부분 수소화 메틸렌 다리결합 아닐린 혼합물을 형성하는 것을 포함하는 것인 방법:

**화학식 1**



화학식 2



상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이고, x는 1 내지 13이며, y는 1 내지 13이고, z는 1 내지 13이며, x, y 및 z의 합계는 3 내지 15이고, p는 0 내지 14이며, q는 0 내지 14이고, p와 q의 합계는 1 내지 14이며, r은 0 내지 14이고, s는 0 내지 14이며, r과 s의 합계는 1 내지 14이고, u는 0 내지 14이며, v는 0 내지 14이고, u와 v의 합계는 1 내지 14이며, 고리의 총 수는 3 내지 15이다.