



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월17일
(11) 등록번호 10-2135392
(24) 등록일자 2020년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 77/08 (2006.01) C08G 73/02 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08L 79/02 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01) C09D 5/04 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C08L 77/08 (2013.01)
C08G 73/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7028653
(22) 출원일자(국제) 2014년03월11일
심사청구일자 2019년01월17일
(85) 번역문제출일자 2015년10월12일
(65) 공개번호 10-2015-0127705
(43) 공개일자 2015년11월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/054644
(87) 국제공개번호 WO 2014/139982
국제공개일자 2014년09월18일
(30) 우선권주장
13158671.1 2013년03월11일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP3725121 B2*
KR1020040030426 A*
KR1020070118039 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
비와이케이-케이미 게엠베하
독일 데-46483 베켈 아벨스트라세 45
(72) 발명자
빅커, 크리스티안
독일 46569 황크세 페텐베르거슈트라세 51
코치코트, 사샤
독일 70376 슈투트가르트 이자크-라빈-슈트라세 16
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
박장원

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **요변성-증진 첨가제 및 상기 첨가제를 함유하는 조성물**

(57) 요약

본 발명은 유리 화합물 형태 또는 1종 이상의 산의 염 형태인 1종 이상의 축합 생성물 (A)의 요변성-증진 첨가제로서의 용도에 관한 것으로서 상기 생성물은 (a1) 성분으로서 1종 이상의 중합 지방산 또는 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과 2종 이상의 중합 지방산과의 1종 이상의 반응 생성물 (U)와 1종 이상의 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 형성할 수 있으면서 2개 이상의 1차 아미노기 또는 1개 이상의 1차 아미노기 및 1개 이상의 2차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민폴리아민과의 반응에 의해 수득가능한 것이다. 본 발명은 또한 상기와 같은 1종 이상의 축합 생성물 (A) 및 1종 이상의 요변성제 (B)를 포함하는 조성물 및, 1종 이상의 결합제 (C)를 더 포함하는 이러한 조성물의 접착제, 실편트, 페인트, 코팅 재료, 접착 수지, 코팅 수지, 인조 대리석, 바닥 장판(floor coverings), 폴리머 콘크리트, 또는 섬유 복합소재로서의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/36 (2013.01)
C08L 79/02 (2013.01)
C09D 201/00 (2013.01)
C09D 5/04 (2013.01)
C09D 7/63 (2018.01)
C08G 2190/00 (2013.01)

(72) 발명자

피슈테르트, 프레데릭

독일 46483 베젤 레저 란트슈트라쎄 58아

프릿친스, 볼프강

독일 46487 베젤 클라이슈트라쎄 4

오마이스, 위르겐

독일 46286 도르스텐-렘베크 비젠탈 35

베슈텐, 에바

독일 46487 베젤 페리처 베크 27

올로프스키, 안젤리카

독일 46487 베젤 페리처 베크 6베

명세서

청구범위

청구항 1

유리 화합물 형태 또는 1종 이상의 산의 염 형태인 1종 이상의 축합 생성물 (A)를 유효성분으로서 포함하는 요변성-증진 첨가제로서 상기 축합 생성물 (A)는

(a1) 1종 이상의 중합 지방산 또는 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과 2종 이상의 중합 지방산과의 1종 이상의 반응 생성물 (U)

및

(a2) 1종 이상의 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 형성할 수 있고 2개 이상의 1차 아미노기 또는 1개 이상의 1차 아미노기 및 1개 이상의 2차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리알킬렌폴리아민

과의 반응에 의해 수득가능한 것인, 요변성-증진 첨가제.

청구항 2

제1항에 있어서, 축합 생성물 (A)는 축합 생성물 (A)의 총 중량에 기초하여 0.5 내지 20 중량%의 3차 질소 함량을 갖는 것인 요변성-증진 첨가제.

청구항 3

제1항에 있어서, 축합 생성물 (A)는 200 내지 1000 범위의 아민 가를 갖는 것인 요변성-증진 첨가제.

청구항 4

제1항에 있어서, 축합 생성물 (A)는 성분 (a1)으로서 사용되는 중합 지방산 또는 성분 (a1)으로서 사용되는 반응 생성물 (U)의 카르복실산기 한 개 당 폴리알킬렌폴리아민을 0.9 mol 사용하여 제조되는 것인 요변성-증진 첨가제.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분 (a1)으로서 사용되는 중합 지방산 또는 성분 (a1)으로서 사용되는 반응 생성물 (U)는 적어도 단가불포화된 지방족 C₁₆-C₂₀ 모노카르복실산을 1종 이상 이용하여 제조되는 것인 요변성-증진 첨가제.

청구항 6

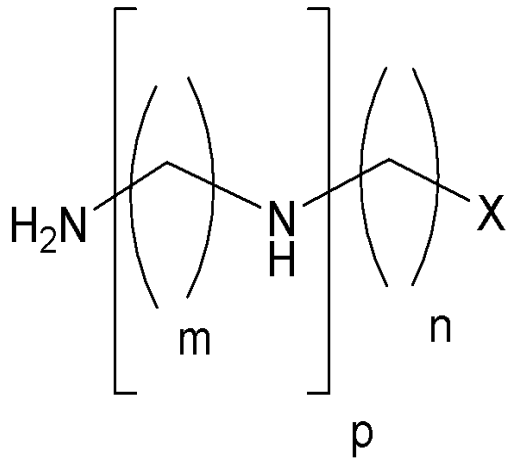
제1항에 있어서, 축합 생성물 (A)는 성분 (a1)으로서, 1종 이상의 삼량 지방산, 1종 이상의 이량 지방산, 1종 이상의 삼량 지방산과 1종 이상의 이량 지방산을 포함하는 중합 지방산의 혼합물, 또는 이량 지방산, 삼량 지방산 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상의 중합 지방산과 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과의 반응 생성물 (U)를 사용하여 제조되는 것인 요변성-증진 첨가제.

청구항 7

제1항에 있어서, 축합 생성물 (A)는 성분 (a1)으로서, 이량 지방산 및 3량 지방산 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 2종 이상의 중합 지방산과, 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과의 반응 생성물 (U) 또는 1종 이상의 삼량 지방산 및 1종 이상의 이량 지방산을 포함하는 중합 지방산의 혼합물 이용하여 제조되되, 상기 혼합물은 혼합물의 총 중량에 기초하여 70 중량% 이상의 1종 이상의 삼량 지방산 분획 및 30 중량% 이하의 1종 이상의 이량 지방산 분획, 또는 70 중량% 이상의 1종 이상의 이량 지방산 분획 및 30 중량% 이하의 1종 이상의 삼량 지방산의 분획을 갖는 것인 요변성-증진 첨가제.

청구항 8

제1항에 있어서, 성분 (a2)로서 사용되는 폴리알킬렌폴리아민은 하기 화학식 (I)의 폴리알킬렌폴리아민인 것인 요변성-증진 첨가제:



(I),

식 중,

m은 2 또는 3,

n은 0, 1, 2, 3, 또는 4,

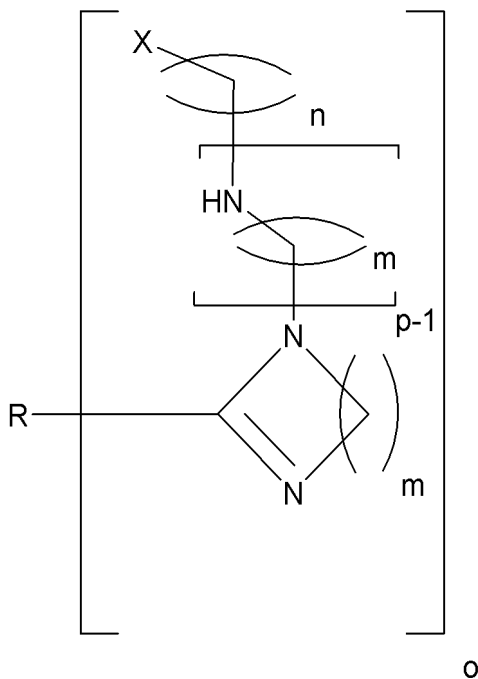
p는 1, 2, 3, 4, 또는 5이고,

n이 0이면 X는 H이거나 또는

n이 1, 2, 3, 또는 4이면 X는 NH₂ 또는 OH이다.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 축합 생성물 (A)는 하기 화학식 (II)의 축합 생성물인 것인 요 변성-증진 첨가제:



(II),

군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서, 조성물은

결합제 (C)의 총 중량에 기초하여 0.5 내지 25 중량% 범위의 양의 요변성제 (B) 및

요변성제 (B)의 총 중량에 기초하여 10 내지 100 중량% 범위의 양의 요변성-증진 첨가제 (A)

를 포함하는 것인 조성물.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 하나의 항에 있어서, 접착제, 쉐런트, 페인트, 코팅 재료, 접착 수지, 코팅 수지, 인조 대리석, 바닥 장판, 폴리머 콘크리트, 또는 섬유 복합소재로서 사용되기 위한 것인 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 1종 이상의 요변성제 (B)와 조합하여 사용되는 것인 요변성-증진 첨가제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유리 화합물 형태 또는 1종 이상의 산의 염 형태인 1종 이상의 축합 생성물 (A)의 요변성-증진 첨가제로서의 용도에 관한 것으로서 상기 생성물은 (a1) 성분으로서 1종 이상의 중합 지방산 또는 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과 2종 이상의 중합 지방산과의 1종 이상의 반응 생성물 (U)와 1종 이상의 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 형성할 수 있으면서 2개 이상의 1차 아미노기 또는 1개 이상의 1차 아미노기 및 1개 이상의 2차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리알킬렌폴리아민과의 반응에 의해 수득가능한 것이다. 본 발명은 또한 상기와 같은 1종 이상의 축합 생성물 (A) 및 1종 이상의 요변성제 (B)를 포함하는 조성물 및, 1종 이상의 결합제 (C)를 더 포함하는 이러한 조성물의 접착제, 쉐런트, 페인트, 코팅 재료, 접착 수지, 코팅 수지, 인조 대리석, 바닥 장판(floor coverings), 폴리머 콘크리트, 또는 섬유 복합소재로서의 용도에 관한 것이다.

[0002] 특히 섬유 복합제, 접착제, 쉐런트, 페인트, 및 코팅 재료 분야에서는, 이러한 조성물의 레올로지 특성을 조절하는 것이 필요하다. 이러한 조성물에서 소망되는 컨시스턴시(consistency)를 설정하는 것은 통상적으로 결합제, 용매의 적절한 선택, 및 안료 및/또는 충전제의 양을 적절히 선택함으로써 달성된다. 그러나, 많은 경우에 있어서, 전술한 구성요소 수단에 의해 목적하는 컨시스턴시를 설정하는 것은 충분치 않다. 이러한 경우, 소위 레올로지 첨가제(rheological additives)를 첨가하는 것이 필요하다. 이들의 효과는 작업성 향상을 위한 점도 감소일 수 있고 또는 점도를 증가시키는 것일 수도 있는데, 후자는 농후화(thickening)라고도 칭해진다. 이러한 유형의 점도 증가는 예컨대 증점제로서 요변성제를 첨가함으로써 달성할 수 있다.

[0003] 본 발명에서는 다수의 여러가지 유기 또는 무기 증점제가 설명된다: 수성 시스템에서 이러한 증점제는 주로 셀룰로스 에테르, 전분, 천연 하이드로콜로이드, 합성 바이오폐리머, 폴리아크릴레이트 증점제, 예컨대 폴리에테르, 에테르 우레탄, 폴리아크릴아미드, 및 알칼리-활성화된 아크릴레이트 에멀전과 같이 소수적으로 개질된 폴리머에 기초한 결합(thickener) 증점제, 또는 사용되는 수-팽윤성 무기 증점제이다. 비수성 시스템에서 전형적인 증점제는 왁스 및 요변성 수지와 같은 유기 증점제 이외에, 예컨대 산화마그네슘 및 수산화 마그네슘과 같이, 주로 불포화 폴리에스테르 수지 시스템에서 사용되는 무기 증점제, 또는 유기적으로 개질된 벤토나이트와 같은 필로실리케이트 및 무정형 실리카이다. 농후화시키고자 하는 수성 시스템 및 특히 비수성 시스템에서, 이들 증점제는 혼입 및/또는 혼합 직후 그들의 점도-증가 효과를 나타내기 시작한다.

[0004] 예컨대, 무정형 실리카는 액체 또는 분산액(dispersion)에서 상기 액체나 분산액에 증점 효과를 부여하기 위해 요변성제로서 사용되며, 개별적인 실리카 분자들 간에 수소 결합이 형성될 수 있다. 이것은 3차원 네트워크를 생성함으로써, 상기 액체나 분산액의 유동성을 감소시킬 가능성이 있다. 이러한 유형의 네트워크는 전단력에 노출됨으로써 다시 파괴되어 그 액체 또는 분산액의 점도 감소로 이어질 수 있다. 어느 정도의 재생 시간 경과 후, 액체 또는 분산액에 존재하는 실리카 분자들이 다시 한번 3차원 네트워크를 형성함에 따라, 시스템의 점도

가 상승한다. 이와 같이 시간-의존성이면서 가역적인 프로세스를 일반적으로 요변성(틱소트로피 thixotropy)라 칭한다.

- [0005] 예컨대 무정형 실리카와 같은 요변성제의 요변성 효과는 예를 들어서 수지 용액, 쉐어링 화합물, 접착제, 코팅 재료, 충전 화합물, 및 코팅 수지의 새김(sagging)이나 러닝(running)을 방지하기 위한 목적에서 뿐만 아니라, 예를 들어 미네랄 오일에 보다 점성이 높은 컨시스턴시를 부여하기 위해서도 사용된다.
- [0006] 특정 시스템에서, 무정형 실리카와 같은 사용된 요변성제는 예컨대 침강되는 경향이 있다. 이것은 만일 요변성제를 함유하는 이러한 유형의 시스템이 용기 중에서 비교적 장시간 이동되어 전단력 발생과 같은 기계적 부하가 일어날 경우 특히 위험하다. 요변성제의 사용량을 증가시킴으로써 요변성제 부분에 대한 이러한 원치 않는 거동을 방지하여, 심지어 적어도 최소한도의 기계적 부하가 걸린 상태 하에서조차, 요변성 효과의 유지, 예컨대 실리카 분자들 간의 수소 결합에 의해 형성된 3차원 네트워크를 유지하고자 하는 시도가 통상적으로 이루어지고 있다. 그러나, 이러한 방식으로 해당 시스템 내에서 요변성제의 사용량을 증가시킬 경우, 그 농도가 너무 높아져서 특정한 시스템 용도를 망칠 우려가 있는데, 예를 들어 광택이 나도록 조성된 코팅 시스템의 경우 원치 않는 소광 효과(matting effect)를 일으키게 된다거나, 수지 시스템의 강도 저하를 야기하는 것과 같은 단점이 생길 수 있다. 뿐만 아니라, 요변성제의 이러한 사용량 증가는, 본래부터 점도가 비교적 높은 시스템에서는 애초에 적용이 불가능하거나 그러한 시스템을 특히 망칠 우려가 있다. 따라서 특히 이러한 종류의 시스템에서는 사용가능한 요변성제의 양이 극히 제한적이다.
- [0007] 요변성제를 함유하는 몇몇 시스템, 예컨대, 무정형 실리카와 같은 요변성제 뿐 아니라 예폭시 수지계 결합제 역시도 포함하고 예컨대 아민과 같은 경화 성분이 혼합되어 있는 시스템에서는, 무정형 실리카와 같은 요변성제와 아민 사이에 수소 결합의 (경쟁적) 형성이 있을 수 있다 - 다른 말로 하면, 첨가된 경화 성분이 요변성제에 흡착될 수 있다. 그 결과, 개별적인 실리카 분자들 간의 수소 결합에 의해 미리 형성된 3차원 네트워크가 적어도 부분적으로 파괴될 수 있고, 그에 따라, 특히 사용된 요변성제의 요변성 효과가 심하게 저하될 수 있다.

배경 기술

- [0008] 요변성제를 함유하는 이러한 네트워크의 적어도 부분적인 파괴의 예방 및/또는 사용된 요변성제의 요변성 효과의 증강을 목적으로 하는 한 가지 접근법은 요변성-증진 첨가제의 첨가를 통해, 당해 시스템 내의 네트워크를 강화 또는 안정화시키는 것을 골자로 한다.
- [0009] 따라서, 예컨대, DE 37 06 860 A1은
- [0010] 폴리히드록시카르복사미드에 기초한 요변성-증진 첨가제를 개시하고 있는데 이 개시제는 용매계(solventborn)에서 흠드 실리카(fumed silica)와 조합되어 실리카의 혼입을 향상시키고 그의 요변성 거동을 증가 및 안정화시킨다. 그러나 이들 폴리히드록시카르복사미드는, 예컨대 예폭시 수지계 결합제에서와 같은 몇몇 결합제 조성물에서 어떤 단점을 갖는다. DE 37 06 860 A1에 개시된 요변성-증진 첨가제의 단점은 특히 높은 층 두께로 적용되는 조성물에서는 이들의 요변성-증진 효과가 충분치 않고, 이러한 조성물의 경화 성분으로서 아민이 사용될 경우 이들 첨가제의 요변성-증진 효과가 심각하게 약화될 수 있다는 것이다.
- [0011] 요변성제로서 알키드 수지와 폴리(에스테르) 아미드와의 반응 생성물이 WO 99/23177 A1에 개시되어 있다. 이 문헌에서 폴리(에스테르)아미드는 폴리카르복실산과 아민과의 반응에 의해 수득될 수 있다. 이 경우 아민은 방향족 아민이어야, 즉 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 형성할 수 없는 아민이어야만 한다. WO 99/23177 A1은 폴리(에스테르)아미드 자체를 요변성제로서 사용하는 것이나, 이 폴리머 또는 반응 생성물을 요변성-증진 첨가제로서 사용하는 것에 대해 전혀 개시하고 있지 않다. WO 99/23177 A1에 의하면, 요변성 효과는 알키드 수지와 폴리(에스테르)아미드와의 반응생성물에 의해서만 제공되는 것으로 개시되어 있다.
- [0012] 뿐만 아니라, EP 0 835 910 A1에는 분자량이 약 750 000 g/mol인 고분자량의 폴리에틸렌이민을 요변성-증진 첨가제로서 첨가하는 것이 개시되어 있다. 그러나 이 요변성-증진 첨가제는 예폭시 수지계 결합제 시스템에서만 유용하다. EP 0 835 910 A1에 개시된 고분자량 폴리에틸렌이민의 단점은 그의 높은 극성으로 인해, 점성이 높아 프로세스 진행이 어렵거나 및/또는 극히 제한적이며 또는 통상적으로 사용되는 다양한 결합제들과의 공용성이 제로라는 것이다. 뿐만 아니라, EP 0 835 910 A1에 개시된 고분자량 폴리에틸렌이민은 통상적으로 수성 조성물 형태로 사용되는데, 특히 폴리우레탄계 결합제의 경우에는 물이 촉매로 작용할 수 있어서, 대다수의 용매-함유 조성물에 있어서 이와 같은 고분자량 폴리에틸렌이민은 적합치 않고, 원치 않는 가스가 생성될 수 있다. 뿐만 아니라, 특히 폴리에스테르계 결합제에서, EP 0 835 910 A1에 개시된 고분자량 폴리에틸렌이민

은 보관 안정성이 저조하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 그림에도 불구하고, 요변성-증진 첨가제, 특히 통상적으로 사용되는 요변성-증진 첨가제의 전술한 단점을 갖지 않으면서, 무정형 실리카 및 더욱 구체적으로는 흙드 실리카와 같은 요변성제와 조합적으로 사용되는 요변성-증진 첨가제가 요구되고 있다.
- [0014] 따라서, 본 발명의 한 가지 목적은 통상적으로 사용되는 요변성-증진 첨가제에 비해 장점을 갖는 요변성-증진 첨가제를 제공하는 데 있다. 더욱 특히 본 발명의 한가지 목적은 1종 이상의 이러한 요변성-증진 첨가제 및 또한 1종 이상의 요변성제를 포함하는 조성물로서, 접착제, 필러트, 페인트, 또는 코팅 재료, 특히 접착제로서 사용되는 이러한 조성물의 요변성 효과의 관점에서, 기존의 통상적으로 사용되는 조성물에 비해 특히 장점을 갖는 조성물을 제공하는 데 있다. 더욱 특히 본 발명의 한 가지 목적은 조성물이 포함하는 요변성-증진 첨가제 측면과 또한 조성물이 포함하는 요변성제 측면에서, 미경화 상태 및 경화 상태에서의 조성물의 기계적 특성을 증가시키는데, 특히 이들의 안정성을 증가시키는데 적합한 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 전술한 목적은 유리 화합물 형태 또는 1종 이상의 산의 염 형태인 1종 이상의 축합 생성물 (A)의 요변성-증진 첨가제로서의 용도로서 상기 축합 생성물 (A)는
- [0016] (a1) 1종 이상의 중합 지방산 또는 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과 2종 이상의 중합 지방산과의 1종 이상의 반응 생성물 (U)
- [0017] 및
- [0018] (a2) 1종 이상의 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 형성할 수 있으면서 2개 이상의 1차 아미노기 또는 1개 이상의 1차 아미노기 및 1개 이상의 2차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리알킬렌폴리아민과의 반응에 의해 수득가능한 것인, 유리 화합물 형태 또는 1종 이상의 산의 염 형태인 1종 이상의 축합 생성물 (A)의 요변성-증진 첨가제로서의 용도에 의해 달성된다.
- [0019] 중합 지방산 및 폴리아민의 축합 생성물 및 이들의 경화 성분으로서의 용도 및/또는 PVC 플라스틱솔 (plastisols)의 구성성분들로서의 용도는 예컨대 DE 26 54 871 A1, EP 0 084 111 A1, EP 0 098 372 A1, EP 0 003 246 A1, EP 1 865 013 A1, 및 US 2012/0237774 A1에 공지되어 있지만; 본 명세서에 설명된 축합 생성물의 요변성-증진 첨가제로서의 용도는 알려져 있지 않다.
- [0020] 본 발명의 첫 번째 주제는 따라서, 1종 이상의 전술한 축합 생성물 (A)의 요변성-증진 첨가제로서의 용도이다. 1종 이상의 축합 생성물 (A)는 좋기로는 1종 이상의 요변성제 (B)와 조합 사용되며, 임의로 1종 이상의 결합제 (C)와 더 조합되어 사용될 수 있다. 적절한 요변성제 (B) 및 결합제 (C)는 본 발명의 조성물과 연계하여 설명된 모든 요변성제 (B) 및 결합제 (C)로서 이들은 본 발명의 또 다른 주제이기도 하다. 본 발명에 따라 요변성-증진 첨가제로서 사용되는 축합 생성물 (A)는 그 자체로는 요변성제가 아닌 것이 좋다.
- [0021] 놀랍게도 본 발명에 따라 사용되는 축합 생성물 (A)에 의해, 요변성제 (B)에 의해 유도되는 요변성 효과의 증가를 달성하는 것이 가능한 것으로 밝혀졌으며, 특히, 만일 요변성제 (B)가 예컨대 흙드 실리카와 같은 무정형 실리카일 경우, 축합 생성물 (A)의 존재가 상이한 결합제 (C)에서 요변성제 (B)에 의해 만들어진 실리카 네트워크의 강화를 유도함에 따라, 요변성 효과의 증가를 달성하는 것이 가능한 것으로 밝혀졌다. 따라서, 놀랍게도, 본 발명에 따라 사용되는 축합 생성물 (A)는, 특히 1종 이상의 요변성제 (B) 및 임의로 1종 이상의 결합제 (C)와 조합되어 요변성-증진 첨가제 (A)로서 적합하다. 특히 요변성제 (B)에 의해 만들어진 실리카 네트워크의 이러한 강화에 의해, 약간의 온도 증가 및/또는 약간의 기계적 부하 하에서, 네트워크의 적어도 부분적인 파괴를 방지하는 것이 가능하다. 또한 놀랍게도 본 발명에 따라 요변성-증진 첨가제로서 사용되는 축합 생성물 (A)의 사용을 통해, 적어도 동일한 요변성 효과를 달성하기 위해 사용될 것이 요구되는 요변성제 (B)의 양을 감소시키는 것이 가능함에 따라, 요변성제 (B)를 보다 많은 양으로 사용할 경우 관련하여 발생하는 부작용, 예컨대, 광택이 나도록 조성된 코팅 시스템의 경우 소광 효과 또는, 결합제 (C)의 강도 감소와 같은 부작용을 감소시키는 것이 가능한 것으로 밝혀졌다. 또한, 놀랍게도 본 발명에 따라 요변성-증진 첨가제로서 사용되는 축합 생성물 (A)의 사용을 통해, 특히 만일 요변성제 (B)가 예를 들어 흙드 실리카와 같은 무정형 실리카일 경우, 요변성제 (B)의

경화 거동에 긍정적인 영향을 미치는 것이 가능한 것으로 밝혀졌다

[0022] 또한 놀랍게도 본 발명에 따라 사용되는 축합 생성물 (A)에 의해, 요변성제 (B)에 의해 유도되는 요변성 효과가 부스트될 수 있는 것으로 밝혀졌으며, 특히 만일 이들 화합물 및 1종 이상의 결합제 (C) 및 나아가, 임의로 1종 이상의 경화제 (D)를 포함하는, 접착제 또는 쉘런트, 특히 접착제로서 사용되는 조성물들이 제공되는 경우 특히 그러한데, 이는 그 결과, 경화된 접착제 또는 쉘런트의 결합력을 동시에 증가시켜, 접착적으로 결합되거나 쉘링된 어셈블리의 기계적 안정성을 증가시키는 것이 가능하기 때문이다. 이것은 예컨대 풍력 터빈의 로터 블레이드나 항공기의 날개와 같이, 섬유 복합재 섹터 내의 하프-셸(half-shells)의 접착 결합의 경우처럼, 이러한 어셈블리가 높은 기계적 응력 하에 사용되는 경우 특히 유리한데, 그 결과 제조 관용성을 보상할 수 있고 구조 요소들에 있어서 힘을 더 잘 전달할 수 있으며 그 결과 보다 많은 에너지를 수용하는 것이 가능하다. 또한, 본 발명의 조성물이 접착제 또는 쉘런트, 특히 접착제로서 사용될 경우, 예를 들어 전술한 로터 블레이드 부품과 같은, 결합시키고자 하는 기관에 이들을 수 밀리미터 내지 수 센티미터 두께의 층으로서 적용시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 특히 접착제가 이러한 층 두께로 도포될 경우, 홀러내림 없이 수직 평면에 적용하거나 오버헤드 용례의 요구사항을 만족하기 위해서, 충분히 높은 점도 및/또는 낮은 유동성을 갖는 차별화된 접착제를 사용할 필요가 있다. 예컨대 풍력 터빈의 로터 블레이드 반쪽들과 같은 커다란 표면적에 대한 접착 결합이 요구되는 기관의 경우, 이러한 측면에 수반되는 요구사항도 그에 맞게 까다롭다.

[0023] 이에 더해 요변성-증진 첨가제로서 본 발명에 따라 사용되는 축합 생성물 (A)와 이러한 생성물을 포함하는 조성물의 놀라운 효과와 장점은 특히, 축합 생성물 (A)의 3차 질소 함량이 축합 생성물 (A)의 총 중량에 기초해서 0.5 내지 20 중량% 범위인 경우 달성되는 것으로 밝혀졌는데, 이러한 함량은 물의 제거와 함께 축합 생성물 (A)에서 성분 (a1)과 성분 (a2)와의 반응으로 형성된 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛의 형성의 척도이다. 3차 질소 함량은 후술되는 방법으로 결정되는 것이 바람직하다.

[0024] "요변성(thixotropy)" 및 "요변성제(thixotropic agent)"라는 용어는 통상의 기술자에게 잘 알려져 있으며 예를 들어 문헌 [Roempp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag 1998 및 Roempp Chemie-Lexikon, Georg Thieme Verlag 1992]에 잘 정의되어 있다.

[0025] **성분 (a1)**

[0026] 본 발명에 따라 요변성-증진 첨가제로서 사용되는 축합 생성물 (A)는 1종 이상의 성분 (a1)와 1종 이상의 성분 (a2)와의 반응에 의해 수득가능하며, 즉 수득된다.

[0027] 본 발명에서 성분 (a1)로서 사용되는 것은 1차 아미노기를 2개 이상 갖는 1종 이상의 폴리아민과 2종 이상의 중합 지방산과의 1종 이상의 반응 생성물 (U) 또는 1종 이상의 중합 지방산이다. 따라서, 본 발명에 따라, 축합 생성물 (A)를 제조하는데 사용가능한 성분 (a1)의 대응하는 중합 지방산 유도체, 예컨대, 대응하는 중합 지방산 에스테르 역시도 포함된다. 따라서, 축합 생성물 (A)를 제조하기 위한 성분 (a1)으로서, 1종 이상의 중합 지방산 또는 예컨대, 1종 이상의 중합 지방산 에스테르와 같은 1종 이상의 중합 지방산 유도체, 또는 2종 이상의 중합 지방산이나 또는 예컨대, 2종 이상의 중합 지방산 에스테르와 같은 2종 이상의 중합 지방산 유도체와 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과의 1종 이상의 반응 생성물 (U)을 사용하는 것이 가능하다.

[0028] 바람직한 일 구체예에서, 성분 (a1)으로서, 1종 이상의 중합 지방산 또는 예컨대, 1종 이상의 중합 지방산 에스테르와 같은 1종 이상의 중합 지방산 유도체가 사용된다.

[0029] 또 다른 바람직한 구체예에서는, 성분 (a1)으로서, 2종 이상의 중합 지방산 또는 예컨대 2종 이상의 중합 지방산 에스테르와 같은 2종 이상의 중합 지방산 유도체와 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과의 1종 이상의 반응 생성물 (U)가 사용된다.

[0030] 성분 (a1)으로서 사용되는 중합 지방산의 제조 또는 성분 (a1)로서 사용되는 반응 생성물 (U)의 제조를 위해서는, 1종 이상의 적어도 단가불포화된 지방산, 종기로는 1종 이상의 적어도 단가불포화된 지방족 C₁₆-C₂₀ 모노카르복실산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명에서 "지방산"이라는 용어는 포화 또는 불포화 종기로는 불포화되고, 총 14-22개, 즉, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 또는 22개의 탄소 원자를 갖는 지방족 C₁₄-C₂₂ 모노카르복실산, 종기로는 총 16-20개, 즉 16, 17, 18, 19, 또는 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 C₁₆-C₂₀ 모노카르복실산, 더욱 특히는 총 18개의 탄소 원자를 갖는 지방족 C₁₈ 모노카르복실산을 가리키되 각각의 경우 정확하게 1개의 -C(=O)-OH 기를 갖는 것이다. 즉, 지방산은 상기한 하나의 -C(=O)-OH 기 뿐만 아니라 총 13-21개, 즉, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 또는 21개의

탄소 원자를 갖는 C₁₃-C₂₁ 지방족 래디칼, 종기로는 총 15-19개, 즉, 15, 16, 17, 18, 또는 19개의 탄소 원자를 갖는 C₁₅-C₁₉ 지방족 래디칼, 및 더욱 특히는 총 17개의 탄소 원자를 갖는 C₁₇ 지방족 래디칼을 갖는다. 본 발명에서 "지방족(aliphatic)"이라는 표현은 종기로는 비시클릭(acyclic)의 포화 또는 불포화, 종기로는 불포화된, 분지상 또는 비분지상 지방족 래디칼을 포괄한다. 본 발명에서 불포화 지방족 래디칼들은 1개 이상, 종기로는 1, 2, 3, 4, 또는 5개, 더욱 종기로는 1, 2, 3, 또는 4개, 매우 종기로는 1, 2, 또는 3개의 탄소 이중 결합(들)을 갖는다. 지방산은 천연 또는 합성 지방산일 수 있다. 미리스트산, 펜타데칸산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라키드산, 헨이코산산, 도코산산, 미리스톨레산, 팔미톨레산, 페트로셀린산, 올레산, 엘라이드산, 바센산, 가돌레산, 이코센산, 세톨레산, 에루카스산, 리놀레산, 리놀렌산, 칼렌드산, 푸니스산, 엘레오스테아르산, 아라키돈산, 팀노돈산, 클루파노돈산, 세르본산으로 이루어진 군으로부터 선택된 지방족 C₁₄-C₂₂ 모노카르복실산이 바람직하다. 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라키드산, 팔미톨레산, 페트로셀린산, 올레산, 엘라이드산, 바센산, 가돌레산, 이코센산, 리놀레산, 리놀렌산, 칼렌드산, 푸니스산, 엘레오스테아르산, 아라키돈산, 및 팀노돈산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 C₁₆-C₂₀ 모노카르복실산이 바람직하다. 종기로는 스테아르산, 페트로셀린산, 올레산, 엘라이드산, 바센산, 페트로셀린산, 올레산, 엘라이드산, 바센산, 리놀레산, 리놀렌산, 칼렌드산, 푸니스산, 및 엘레오스테아르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 더욱 특히는 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 및 리놀렌산으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 가장 종기로는 올레산, 리놀레산, 및 리놀렌산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 C₁₈ 모노카르복실산이 바람직하다. 가장 종기로는 올레산 및 리놀레산으로 이루어진 군으로부터 선택된 지방족 C₁₈ 모노카르복실산이 바람직하다. 이들 2종의 지방산들은 구하기 쉽고 비교적 쉽게 중합한다. 올레산과 리놀레산과의 혼합물은 예컨대, 이들 지방산들의 상업적 구득원인 툴유(tall oil) 지방산에서 발생한다.

[0032] 본 발명에서 "지방산", 특히 "중합 지방산(polymerized fatty acid)"이라는 용어에는 지방산 유도체, 예컨대 이들 지방산의 대응하는 지방산 에스테르 및/또는 염이 포괄된다.

[0033] 본 발명의 관점에서 "중합 지방산"이라는 용어는 종기로는 이량(dimerized) 지방산 및/또는 삼량(trimerized) 지방산을 가리킨다. 이량 지방산 및 삼량 지방산은 상업적으로 구입할 수 있다. 상업적인 이량 지방산의 예로는 Croda 사의 제품들인 Empol 1003, Empol 1005, Empol 1008 (수소첨가됨), Empol 1012 (수소첨가됨), Empol 1016, Empol 1026, Empol 1028, Empol 1061, Empol 1062, Pripol 1006 (수소첨가됨), Pripol 1009 (수소첨가됨), Pripol 1012, Pripol 1013, Pripol 1017, Pripol 1022, Pripol 1025 (수소첨가됨), Pripol 1027를 들 수 있고 시판되는 삼량 지방산으로는, BASF 사의 제품인 Empol 1043 및 Croda 사의 제품인 Pripol 1040을 들 수 있다.

[0034] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 성분 (a1)으로서 사용되는 중합 지방산 또는 성분 (a1)으로서 사용되는 반응 생성물 (U)는 지방족의, 적어도 단가불포화된 C₁₄-C₂₂ 모노카르복실산, 종기로는 적어도 단가불포화된 C₁₆-C₂₀ 모노카르복실산, 더욱 종기로는 적어도 단가불포화된 C₁₈ 모노카르복실산을 이용하여 제조된다.

[0035] 성분 (a1)를 제조하는데 사용되는 지방산의 산 가(acid number)는 지방산 1 g 당 100 내지 350 mg KOH, 더욱 종기로는 지방산 1 g 당 125 내지 300 mg KOH, 매우 종기로는 지방산 1 g 당 150 내지 250 mg KOH인 것이 바람직하다.

[0036] 통상의 기술자라면 산 가의 결정 방법을 잘 알 것이며, 예컨대, 산 가를 구하고자 하는 지방산 용액을 페놀프탈레인과 같은 지시자에 대해 KOH 용액을 이용하여 결정하는 방법을 들 수 있다.

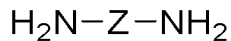
[0037] 적어도 단가불포화된 지방산들이 성분 (a1)을 제조하기 위한 출발 물질로서 사용된다. 통상의 기술자는 이량, 삼량 또는 보다 고량 중합된 중합 지방산과 같은 중합 지방산의 제조 방법을 익히 알고 있다. 중합 지방산은 예컨대, DE 25 06 211 A1에 기재된 바와 같은 래디칼 메카니즘에 의하거나 또는 불포화 지방산을 중합시킨 다음 미반응 지방산, 즉 미반응 지방족 모노카르복실산을, 이량, 삼량 및 이보다 고량의 중합 지방산으로부터 제거하기 위한 중류 기술에 의해 제조할 수 있다. 이러한 종류의 중합 반응은 통상의 기술자에게 공지이며, 예컨대, US 2,793,219 A 및 US 2,955,121 A에 설명되어 있다. 수득된 이량 지방산 및 삼량 지방산은 각각의 경우 중류 수단에 의해 상호 유사하게 분리되며, 나아가 보다 고량의 지방산으로부터 분리되고 필요에 따라, 예컨대 수소첨가와 같은 추가의 전환 반응 처리를 행할 수 있다. 이러한 수소첨가 반응을 통해, 중합된 - 예컨대 삼량 또는 이량화 - 지방산은 포화될 수 있으며 그 결과, 중합 생성물 (A)를 제조하는데 사용되는 삼량 또는 중합 지방산이 포화될 수 있다. 상업적으로 구득 가능한 중합 지방산들의 혼합물은 각 경우 혼합물의 총 중량에 기초

하여 이량 지방산과 삼량 지방산 및 또한, 임의로 보다 고량의 중합 지방산을 전형적으로 상당량 - 즉, 적어도 99.0 중량%, 좋기로는 적어도 99.2 또는 99.4 중량%, 더욱 좋기로는 적어도 99.6 또는 99.8 중량%, 더욱 특히는 적어도 99.9 또는 100 중량%의 양으로 포함하며, 즉, 미반응 지방산 (지방족 C₁₄-C₂₂ 모노카르복실산)을 각 경우 혼합물의 총 중량에 기초하여, 1.0 중량% 이하, 좋기로는 0.8 또는 0.6 중량% 이하, 더욱 좋기로는 0.4 또는 0.2 중량% 이하, 더욱 특히는 0.1 중량% 이하의 분획으로 함유한다. 특히, 본 발명에 따라 성분 (a1)을 제조하는데 사용되는 중합 지방산의 혼합물들은 미반응 지방산을 함유하지 않는다.

- [0038] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 축합 생성물 (A)는 성분 (a1)으로서,
- [0039] 1종 이상의 삼량 지방산, 1종 이상의 이량 지방산, 또는 1종 이상의 삼량 지방산 및 1종 이상의 이량 지방산을 포함하는 중합 지방산의 혼합물
- [0040] 또는
- [0041] 이량 지방산 및 삼량 지방산 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상의 중합 지방산과 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과의 반응 생성물 (U)
- [0042] 를 이용하여 제조된다.
- [0043] 축합 생성물 (A)는 좋기로는 성분 (a1)으로서:
- [0044] 1종 이상의 삼량 지방산 및 1종 이상의 이량 지방산을 포함하는 중합 지방산의 혼합물,
- [0045] [여기서 상기 혼합물은 각각의 경우 혼합물의 총 중량에 기초하여 적어도 70 중량%의 1종 이상의 삼량 지방산 분획 및 30 중량% 이하의 1종 이상의 이량 지방산 분획을 함유하거나, 또는
- [0046] 각각의 경우 혼합물의 총 중량에 기초하여 70 중량% 이상의 1종 이상의 이량 지방산 분획 및 30 중량% 이하의 1종 이상의 삼량 지방산의 분획을 함유함]
- [0047] 또는
- [0048] 이량 지방산 및 삼량 지방산 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상의 중합 지방산 (이하 지방산 혼합물이라 칭함)의 반응 생성물 (U),
- [0049] [여기서 상기 지방산 혼합물은, 각각의 경우 지방산 혼합물의 총 중량에 기초하여 70 중량% 이상의 1종 이상의 삼량 지방산 분획 및 30 중량% 이하의 1종 이상의 이량 지방산 분획을 갖거나, 또는
- [0050] 각각의 경우 혼합물의 총 중량에 기초하여 70 중량% 이상의 1종 이상의 이량 지방산 분획 및 30 중량% 이하의 1종 이상의 삼량 지방산의 분획을 함유함]
- [0051] 및 1차 아미노기를 2개 이상 갖는 1종 이상의 폴리아민
- [0052] 을 이용하여 제조된다.
- [0053] 축합 생성물 (A)는 더욱 좋기로는 성분 (a1)으로서
- [0054] 1종 이상의 삼량 지방산 및 1종 이상의 이량 지방산을 포함하는 중합 지방산의 혼합물,
- [0055] [여기서 상기 혼합물은 각각의 경우 혼합물의 총 중량에 기초하여 70 중량% 이상, 좋기로는 75 중량% 이상, 더욱 좋기로는 80 중량% 이상의 1종 이상의 삼량 지방산 분획 및 30 중량% 이하, 좋기로는 25 중량% 이하, 더욱 좋기로는 20 중량% 이하의 1종 이상의 이량 지방산 분획을 함유하거나, 또는
- [0056] 각각의 경우 혼합물의 총 중량에 기초하여 70 중량% 이상, 좋기로는 75 중량% 이상, 더욱 좋기로는 80 중량% 이상의 1종 이상의 이량 지방산 분획 및 30 중량% 이하, 좋기로는 25 중량% 이하, 더욱 좋기로는 20 중량% 이하의 1종 이상의 삼량 지방산 분획을 함유함]
- [0057] 또는
- [0058] 이량 지방산 및 삼량 지방산 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상의 중합 지방산 (이하 지방산 혼합물이라 칭함)의 반응 생성물 (U),
- [0059] [여기서 상기 지방산 혼합물은, 각각의 경우 지방산 혼합물의 총 중량에 기초하여 70 중량% 이상, 좋기로는 75 중량% 이상, 더욱 좋기로는 80 중량% 이상의 1종 이상의 삼량 지방산 분획 및 30 중량% 이하, 좋기로는 25 중

량% 이하, 더욱 좋기로는 20 중량% 이하의 1종 이상의 이량 지방산 분획을 갖거나, 또는

- [0060] 각각의 경우 혼합물의 총 중량에 기초하여 70 중량% 이상, 좋기로는 75 중량% 이상, 더욱 좋기로는 80 중량% 이상의 1종 이상의 이량 지방산 분획 및 30 중량% 이하, 좋기로는 25 중량% 이하, 더욱 좋기로는 20 중량% 이하의 1종 이상의 삼량 지방산 분획을 함유함]
- [0061] 및
- [0062] 1차 아미노기를 2개 이상 갖는 1종 이상의 폴리아민
- [0063] 을 이용하여 제조되는 것이 바람직하다.
- [0064] 성분 (a1)으로서 사용되는 반응 생성물 (U)는 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민을 이용하여 제조된다.
- [0065] 폴리아민으로서 적합한 것은 축합 생성물 (A)의 제조를 위해 성분 (a2)로서 사용되는, 1종 이상의 폴리알킬렌폴리아민이다.
- [0066] 폴리알킬렌폴리아민 (a2)와 관련하여 후술되는 바람직한 모든 구체예들은 반응 생성물 (U)의 제조에 사용되는 폴리아민의 바람직한 구체예들이기도 하다.
- [0067] 본 발명에서 "폴리아민"이라는 용어는 좋기로는, 1차 아미노기를 2개 이상 갖는 화합물을 칭한다. 그러나, 전체적으로, 폴리아민은 최대 10개의 아미노기를 가질 수 있으며, 달리 설명하면, 2개 이상의 1차 아미노기에 더해, 최대 8개의 추가 아미노기, 즉, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 또는 8개, 좋기로는 최대 5개의 추가 아미노기를 함유할 수 있으며, 여기서 아미노기는 1차 또는 2차 아미노기가 바람직하고, 더욱 좋기로는 각 경우에 있어서 2차 아미노기가 바람직하다. 본 발명에서 "폴리아민"은 (헤테로)지방족, (헤테로)시클로지방족 또는 (헤테로)방향족 폴리아민일 수 있다. 폴리아민은 좋기로는 디아민 또는 트리아민, 더욱 좋기로는 디아민일 수 있다. 폴리아민, 좋기로는 디아민은, 좋기로는 2개 이상의 1차 아미노기를 서로 연결시키는 기로서, 좋기로는 $-C_{1-5}$ 알킬렌-, -(헤테로)시클로지방족-, -(헤테로)방향족-, $-C_{1-5}$ 알킬렌-(헤테로)시클로지방족- $-C_{1-5}$ 알킬렌-, 및 $-C_{1-5}$ 알킬렌-(헤테로)방향족- $-C_{1-5}$ 알킬렌-으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기를 포함하되, 여기서 상기 연결 기들은 임의로 치환될 수 있다.
- [0068] 반응 생성물 (U)를 제조하는데 사용되는 폴리아민은 좋기로는 하기 화학식 (IV)의 폴리아민인 것이 바람직하다:



(IV),

- [0069]
- [0070] 식 중 Z는 $-C_{1-10}$ 알킬렌-, -(헤테로)시클로지방족-, -아릴-, -헤테로아릴-, $-C_{1-10}$ 알킬렌-(헤테로)시클로지방족- $-C_{1-10}$ 알킬렌-, $-C_{1-10}$ 알킬렌-아릴- $-C_{1-10}$ 알킬렌-, 및 $-C_{1-10}$ 알킬렌-헤테로아릴- $-C_{1-10}$ 알킬렌-으로부터 선택된다.
- [0071] 바람직한 폴리아민은 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판, 디에틸렌트리아민, 에틸렌프로필렌트리아민, 디프로필렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디에틸렌프로필렌테트라민, 디프로필렌 에틸렌테트라민, 트리프로필렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 트리에틸렌프로필렌펜타민, 디에틸렌-디프로필렌펜타민, 트리프로필렌 에틸렌펜타민, 테트라프로필렌펜타민, N-(아미노에틸)에탄올아민, 펜타에틸렌헥사민, 테트라에틸렌-프로필렌헥사민, 트리에틸렌디프로필렌헥사민, 디에틸렌트리프로필렌-헥사민, 테트라프로필렌 에틸렌헥사민, 펜타프로필렌헥사민, 헥사에틸렌헵타민, 펜타에틸렌프로필렌헵타민, 테트라에틸렌-디프로필렌헵타민, 트리에틸렌트리프로필렌헵타민, 디에틸렌테트라프로필렌-헵타민, 펜타프로필렌 에틸렌헵타민, 및 헥사프로필렌헵타민이다. 특히 바람직한 폴리아민은 디에틸렌트리아민, 에틸렌프로필렌트리아민, 디프로필렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 트리프로필렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 테트라프로필렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 펜타프로필렌헥사민, 헥사에틸렌헵타민, 헥사프로필렌헵타민, N-3-아미노프로필에틸렌-디아민, N-3-아미노에틸프로필렌디아민, N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민, N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민, N,N,N'-트리스(3-아미노프로필)에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라키스(3-아미노프로필)에틸렌디아민, N-3-아미노프로필-1,3-디아미노-프로판, N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,3-디아미노프로판, N,N,N'-트리스(3-아미노프로필)-1,3-디아미노프로판, 테트라키스(3-아미노프로필)-1,3-디아미노프로판, 1,2-디아미노프로판, 이소포론디아

민, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, m-자일릴렌디아민, p-자일릴렌디아민, 및 1,6-디아미노헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0072] 본 발명에 따라 사용되는 폴리아민이 반드시 1종 이상의 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 형성할 수 있어야 하는 것은 아니다.

[0073] 또한 본 발명에서 "폴리아민"은 추가로 적어도 1개의, 종기로는 말단 관능기를 가질 수 있다.

[0074] 반응 생성물 (U)는 종기로는 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1개의 디아민과 2개의 중합 지방산들의 비스아미드인 것이 바람직하다.

[0075] 반응 생성물 (U)는 종기로는 사용된 폴리아민의 1차 아미노기 1개 당 2종 이상의 중합 지방산 과량을 이용하여 제조되는 것이 바람직하다. 상기 2개 이상의 중합 지방산은 서로 같거나 다를 수 있다.

[0076] 반응 생성물 (U)가 2개의 1차 아미노기를 갖는 1개의 폴리아민과 2개의 이량 지방산을 이용하여 제조될 경우, 반응 생성물 (U)는 2개의 아미드 결합 및 2개의 유리 카르복실산 기를 갖는 것이 바람직하다. 반응 생성물 (U)가 1개의 이량 지방산과 1개의 삼량 지방산 및 2개의 1차 아미노기를 갖는 1개의 폴리아민을 이용하여 제조될 경우, 반응 생성물 (U)는 2개의 아미드 결합 및 3개의 유리 카르복실산 기를 갖는 것이 좋다. 반응 생성물 (U)가 2개의 삼량 지방산과 2개의 1차 아미노기를 갖는 1개의 폴리아민을 이용하여 제조될 경우, 반응 생성물 (U)는 종기로는 2개의 아미드 결합 및 4개의 유리 카르복실산 기를 갖는 것이 바람직하다.

[0077] **성분 (a2)**

[0078] 본 발명에 따라 요변성-증진 첨가제로서 사용되는 축합 생성물 (A)는 1종 이상의 화합물 (a1)과 1종 이상의 성분 (a2)와의 반응에 의해 수득가능, 즉 수득된다.

[0079] 성분 (a2)로서는 1종 이상의 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 형성할 수 있고, 2개 이상의 1차 아미노기 또는 1개 이상의 1차 아미노기와 1개 이상의 2차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리알킬렌폴리아민이 사용된다. 임의로 폴리알킬렌폴리아민 (a2)는 추가로 1개 이상의 관능기, 예컨대 종기로는 말단에 1개 이상의 히드록실기를 갖는다.

[0080] 바람직한 일 구체예에서, 성분 (a2)로서, 1종 이상의 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 형성할 수 있으면서 2개 이상의 1차 아미노기를 갖고 임의로 1개 이상의 2차 아미노기를 추가로 갖는, 1종 이상의 폴리알킬렌폴리아민이 사용된다.

[0081] 또 다른 바람직한 구체예에서, 성분 (a2)로서, 1종 이상의 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 형성할 수 있으면서 1개 이상의 1차 아미노기, 종기로는 1개 또는 2개의 1차 아미노기와 1개 이상의 2차 아미노기, 종기로는 1개 또는 2개의 2차 아미노기를 갖되, 임의로 1개 이상의 히드록실기를 종기로는 말단에 추가로 더 포함하는, 1종 이상의 폴리알킬렌폴리아민이 사용된다.

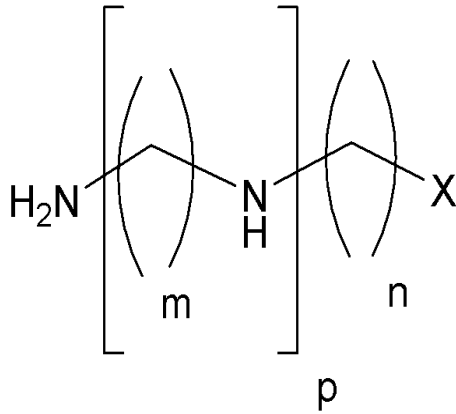
[0082] 축합 생성물 (A)의 제조를 위해 성분 (a2)로서 사용되는 폴리알킬렌폴리아민은 종기로는 2개 이상의 1차 아미노기, 2개 이상의 말단 1차 아미노기를 갖거나, 또는 1개 이상의 1차 아미노기, 1개 이상의 말단 1차 아미노기를 갖는 것이 바람직하다.

[0083] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 성분 (a2)는 2개 이상의 1차 아미노기 중 하나를 다른 하나에 링크시키거나 또는 1개 이상의 1차 아미노기를 1개 이상의 2차 아미노기에 링크시키는 알킬렌 유닛으로서, 1개 이상의 에틸렌 유닛 및/또는 1개 이상의 프로필렌 유닛을 갖는다.

[0084] 본 발명에서 "폴리알킬렌폴리아민"이라는 용어는 2개 이상, 종기로는 3개 이상의 아미노기를 갖는 화합물을 가리킨다. 이 경우 폴리알킬렌폴리아민은 1개 이상의 1차 및 1개 이상의 2차 아미노기 또는 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는다. 그러나, 전체적으로 폴리알킬렌폴리아민은 최대 10개의 아미노기, 즉, 2개 이상의 1차 또는 1개 이상의 1차 및 1개 이상의 2차 아미노기(들)에 더해, 최대 8개의, 즉 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 또는 8개의, 최대 5개의 아미노기를 더 가질 수 있으며, 이 아미노기는 종기로는 1차 또는 2차 아미노기, 더욱 종기로는 각각의 경우 2차 아미노기인 것이 바람직하다. 본 발명에서 "폴리알킬렌폴리아민"은 성분 (a2)의 화학 구조 내에, 1개 이상의 1차 아미노기를 1개 이상의 추가의 1차 또는 1개 이상의 2차 아미노기에 링크시킴으로써, 폴리알킬렌폴리아민에 1종 이상의 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 형성할 수 있는 능력을 부여하는, 1개 이상의 C₂ 또는 C₃ 알킬렌 유닛, 즉, 1개 이상의 에틸렌 또는 프로필렌 유닛을 포함한다. 그러나, 본 발명에서 "폴리알킬렌폴리아민"은 추가로 1개 이상의 알킬렌 유닛, 종기로는 2개 이상, 또는 3개 이상의 추가의 알킬렌

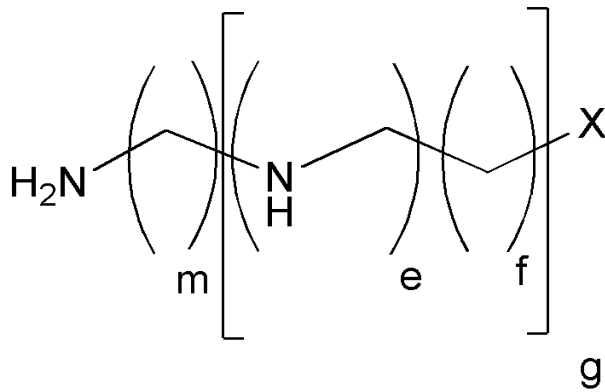
유닛, 종기로는 각각의 경우 C₁-C₅ 알킬렌 유닛, 즉, 1, 2, 3, 4, 또는 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 유닛, 더욱 종기로는 각각의 경우 C₁-C₃ 알킬렌 유닛, 즉, 1, 2, 또는 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 유닛, 종기로는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 및 펜틸렌 유닛으로 이루어진 군으로부터 선택되는 알킬렌 유닛, 더욱 종기로는 에틸렌 및 프로필렌 유닛으로 이루어진 군으로부터 선택되는 알킬렌 유닛을 더 포함할 수 있다. 그러나, 폴리알킬렌폴리아민은 종기로는 그러한 알킬렌 유닛을 최대 8개까지 함유하는 것이 바람직하다. 각각의 알킬렌 유닛은 종기로는 폴리알킬렌폴리아민 내의 2개의 아미노기들을 한데 링크시키는 것이 바람직하다. 본 발명에서 "폴리알킬렌폴리아민"은 또한 1개 이상의, 종기로는 말단의 관능기, 예컨대 종기로는 말단에 1개 이상의 히드록실기 역시도 가질 수 있다.

[0085] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 축합 생성물 (A)의 제조를 위해 성분 (a2)로서 사용되는 폴리알킬렌폴리아민은 하기 화학식 (I)의 폴리알킬렌폴리아민이다:



(I),

- [0086] 식 중,
- [0087] m은 2 또는 3, 종기로는 2,
- [0088] n은 0, 1, 2, 3, 또는 4, 종기로는 1, 2, 3, 또는 4, 매우 종기로는 1, 2, 또는 3, 더욱 특히는 2 또는 3, 가장 종기로는 2,
- [0089] p는 1, 2, 3, 또는 4, 종기로는 1, 2, 또는 3, 매우 종기로는 1 또는 2, 더욱 특히는 2이고,
- [0090] n이 0이면 X는 H이거나 또는
- [0091] n이 1, 2, 3, 또는 4이면 X는 NH₂ 또는 OH이다.
- [0092] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에서, 축합 생성물 (A)의 제조를 위해 성분 (a2)로서 사용되는 폴리알킬렌폴리아민은 하기 화학식 (Ia)의 폴리알킬렌폴리아민이다:



(Ia),

- [0094]
- [0095] 식 중
- [0096] m은 2 또는 3, 종기로는 2,
- [0097] e는 1, 2, 3, 또는 4, 종기로는 1, 2, 또는 3, 매우 종기로는 1 또는 1, 더욱 특히는 1,
- [0098] f는 0, 1, 2, 3, 또는 4, 종기로는 1, 2, 3, 또는 4, 매우 종기로는 1, 2, 또는 3, 더욱 특히는 1 또는 2, 가장 종기로는 1,
- [0099] g는 1, 2, 3, 또는 4, 종기로는 1, 2, 또는 3, 매우 종기로는 1 또는 2, 더욱 특히는 2이며, 특히 f가 1 또는 2이면 1이고,
- [0100] X는 OH 또는 NH₂이다.
- [0101] 폴리알킬렌폴리아민 (a2)는 종기로는 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판, 디에틸렌트리아민, 에틸렌프로필렌트리아민, 디프로필렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디에틸렌프로필렌테트라민, 디프로필렌 에틸렌테트라민, 트리프로필렌테트라민, 테트라에틸렌헵타민, 트리에틸렌프로필렌헵타민, 디에틸렌-디프로필렌헵타민, 트리프로필렌 에틸렌헵타민, 테트라프로필렌헵타민, N-(아미노에틸)에탄올아민, 펜타에틸렌헥사민, 테트라에틸렌-프로필렌헥사민, 트리에틸렌디프로필렌-헥사민, 디에틸렌트리프로필렌-헥사민, 테트라프로필렌 에틸렌헥사민, 펜타프로필렌헥사민, 헥사에틸렌헵타민, 펜타에틸렌프로필렌-헵타민, 테트라에틸렌-디프로필렌헵타민, 트리에틸렌트리프로필렌헵타민, 디에틸렌테트라프로필렌-헵타민, 펜타프로필렌 에틸렌헵타민, 및 헥사프로필렌헵타민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 폴리알킬렌폴리아민 (a2)는 디에틸렌트리아민, 에틸렌프로필렌트리아민, 디프로필렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 트리프로필렌테트라민, 테트라에틸렌-헵타민, 테트라프로필렌헵타민, 펜타에틸렌헥사민, 펜타프로필렌-헥사민, 헥사에틸렌헵타민, 헥사프로필렌헵타민, N-3-아미노프로필-에틸렌-디아민, N-3-아미노에틸프로필렌디아민, N,N'-비스(3-아미노-프로필)에틸렌디아민, N,N-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민, N,N,N'-트리스(3-아미노-프로필)에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라키스(3-아미노프로필)에틸렌디아민, N-3-아미노프로필-1,3-디아미노-프로판, N,N'-비스(3-아미노프로필)-1,3-디아미노프로판, N,N-비스(3-아미노프로필)-1,3-디아미노프로판, N,N,N'-트리스(3-아미노프로필)-1,3-디아미노-프로판, 및 테트라키스(3-아미노프로필)-1,3-디아미노프로판으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 매우 바람직한 폴리알킬렌폴리아민 (a2)는 트리에틸렌테트라민이다.
- [0102] 성분 (a2)로서 사용되는 폴리알킬렌폴리아민은 종기로는, 아민 가(amine number)가 폴리알킬렌폴리아민 1 g 당 300 내지 2000 mg KOH, 더욱 종기로는 폴리알킬렌폴리아민 1 g 당 500 내지 1900 mg KOH, 매우 종기로는 폴리알킬렌폴리아민 1 g 당 700 내지 1700 mg KOH, 더욱 특히는 폴리알킬렌폴리아민 1 g 당 900 내지 1500 mg KOH인 것이 바람직하다.
- [0103] 통상의 기술자라면 아민 가를 구하는 방법을 알고 있을 것이다. 아민 가는 종기로는 DIN 16945에 따라 구하는 것이 바람직하다.
- [0104] **축합 생성물 (A)**
- [0105] 축합 생성물 (A)는 1종 이상의 성분 (a1)와 1종 이상의 성분 (a2)와의 반응에 의해 수득가능하다.

- [0106] 축합 생성물 (A)는 아민가가 좋기로는 축합 생성물 (A) 1 g 당 100 내지 1500 mg KOH, 더욱 좋기로는 축합 생성물 (A) 1 g 당 150 내지 1200 mg KOH, 매우 좋기로는 축합 생성물 (A) 1 g 당 200 내지 1000 mg KOH, 더욱 특히는 축합 생성물 (A) 1 g 당 250 내지 800 mg KOH, 가장 좋기로는 축합 생성물 (A) 1 g 당 280 내지 600 mg KOH인 것이 바람직하다.
- [0107] 축합 생성물 (A)는 산가(acid number)가 좋기로는 축합 생성물 (A) 1 g 당 10 mg KOH 이하, 더욱 좋기로는 축합 생성물 (A) 1 g 당 5 mg KOH 이하, 매우 좋기로는 축합 생성물 (A) 1 g 당 4 mg KOH 이하, 더욱 특히는 축합 생성물 (A) 1 g 당 3 mg KOH 이하, 가장 좋기로는 축합 생성물 (A) 1 g 당 2 mg KOH 이하 또는 1 mg KOH 이하 또는 < 1 mg KOH인 것이 바람직하다.
- [0108] 축합 생성물 (A)는 좋기로는 축합 생성물의 제조 시, 다시 말해서 1종 이상의 성분 (a1)와 1종 이상의 성분 (a2)와의 반응에 형성되는, 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 포함하는 것이 바람직하다. 축합 생성물 (A) 중에 이러한 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛의 존재를 입증하는 한 가지 수단은 축합 생성물 (A) 중의 3차 질소의 양이다. 축합 생성물 (A) 중에 이러한 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛의 존재를 입증하는 추가적인 수단은 적외선 스펙트럼(IR 스펙트럼)에서 1600 cm⁻¹에서 특징적인 밴드가 나타나는지의 여부인데, 이 밴드는 N=C 이중 결합의 존재를 가리키는 특징적인 밴드이다(H. Hein et al., Fette, Seifen, Anstrichmittel 1978, 80, page 448).
- [0109] 축합 생성물 (A) 내의 3차 질소 함량은 좋기로는 후술하는 방법에 의해 구한다.
- [0110] 축합 생성물 (A)는 하기 각각의 경우 축합 생성물 (A)의 총 중량에 기초하여 0.2 내지 25 중량% 범위, 더욱 좋기로는 0.4 내지 25 중량% 범위, 매우 좋기로는 0.6 내지 25 중량% 범위, 특히 좋기로는 0.8 내지 25 중량% 범위, 더욱 특히는 1.0 내지 25 중량% 범위, 가장 좋기로는 1.2 내지 25 중량% 범위의 3차 질소 함량을 갖는 것이 바람직하다.
- [0111] 또 다른 바람직한 구체예에서 축합 생성물 (A)는 각각의 경우 축합 생성물 (A)의 총 중량에 기초하여 0.5 내지 20 중량% 범위, 더욱 좋기로는 0.9 내지 15 중량% 범위, 더욱 좋기로는 1.0 내지 12 중량% 범위, 매우 좋기로는 1.1 내지 10 중량% 범위, 더욱 특히는 1.2 내지 8 중량% 범위, 가장 좋기로는 1.3 내지 6 중량% 범위의 3차 질소 함량을 갖는 것이 바람직하다.
- [0112] 또 다른 바람직한 구체예에서 축합 생성물 (A)는 각각의 경우 축합 생성물 (A)의 총 중량에 기초하여 0.6 중량% 이상, 더욱 좋기로는 0.8 중량% 이상, 매우 좋기로는 1.0 중량% 이상, 특히 좋기로는 1.2 중량% 이상, 더욱 특히는 1.3 중량% 이상, 가장 좋기로는 1.5 중량% 이상의 3차 질소 함량을 갖는 것이 바람직하다.
- [0113] 축합 생성물 (A)는 좋기로는 성분 (a1)로서 사용되는 중합 지방산 또는 성분 (a1)로서 사용되는 반응 생성물 (U)의 카르복실산기 1개 당 0.90 mol 이상, 더욱 좋기로는 0.95 mol 이상, 매우 좋기로는 1.0 mol 이상의 폴리알킬렌폴리아민 (a2)를 이용하여 제조되는 것이 바람직하다. 예컨대 성분 (a1)로서 1 mol의 삼량 지방산이 사용될 경우, 축합 생성물 (A)의 제조를 위해, 2.7 mol 이상, 좋기로는 2.85 mol 이상, 더욱 좋기로는 3.0 mol 이상의 폴리알킬렌폴리아민 성분 (a2)이 사용되는 것이 바람직하다. 원치 않는 가교 반응을 방지하기 위해, 폴리알킬렌폴리아민 (a2)는 특히 과량으로 사용될 수 있다. 그 경우, 성분 (a1)로서 사용되는 중합 지방산 또는 성분 (a1)로서 사용되는 반응 생성물 (U)의 카르복실산기 1개 당, 대체로 1.5 mol 이하, 좋기로는 1.3 mol 이하, 더욱 좋기로는 1.2 mol 이하, 및 더욱 특히는 1.1 mol 이하의 성분 (a2)가 사용된다.
- [0114] 축합 생성물 (A)의 제조를 위한,
- [0115] (a1) 1종 이상의 중합 지방산 또는 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과 2종 이상의 중합 지방산과의 1종 이상의 반응 생성물 (U)
- [0116] 와
- [0117] (a2) 1종 이상의 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 형성할 수 있고 2개 이상의 1차 아미노기 또는 1개 이상의 1차 아미노기 및 1개 이상의 2차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리알킬렌폴리아민
- [0118] 과의 반응은, 두 단계 (단계 1 및 단계 2)로 일어나는 것이 바람직한데, 이들 각각의 반응은 성분 (a1)에 존재하는 카르복실산기가 있는 한 반복되며, 특히, 축합 생성물 (A)의 제조를 위해, 성분 (a1)로서 사용되는 중합 지방산 또는 성분 (a1)으로서 사용되는 반응 생성물 (U)의 카르복실산기 1개 당 폴리알킬렌폴리아민 (a2)가 1 mol 이상 사용될 경우 그러하다. 통상의 기술자에게 알려진 방법을 이용하여 축합 생성물 (A)를 단일 단계로 제

조할 수 있으며, 예컨대 반응이 수행되는 온도를 고온으로 선택하여, 예컨대 150 내지 300℃에서 반응을 수행하는 방법을 이용할 수 있다.

[0119] 첫 번째 단계(단계 1)에서는 물 분자의 제거와 함께, 폴리알킬렌폴리아민 (a2)의 1개 이상의 1차 아미노기와 성분 (a1)의 카르복실산 기와의 반응에 의해 아마이드 결합이 형성된다. 이 단계 1은 성분 (a1)의 각 카르복실산 기, 실제로 모든 카르복실산 기, 종기로는 모든 카르복실산 기가 성분 (a2)로서 사용되는 폴리알킬렌폴리아민의 1개 이상의 1차 아미노기와 반응하여 아마이드 결합을 형성할 때까지 반복되며, 특히 축합 생성물 (A)가 성분 (a1)으로서 중합 지방산 또는 성분 (a1)으로서 반응 생성물 (U)의 카르복실산 기 1개 당 1 mol 이상의 폴리알킬렌폴리아민 (a2)를 이용하여 제조될 경우 그러하다. 이러한 방식으로, 예컨대 성분 (a1)으로서 삼량 지방산을 사용하여 물 3분자를 제거하고 단계 1을 2회 반복하면, 삼량 지방산의 3개의 카르복실산 기 각각과, 각 폴리알킬렌폴리아민 분자의 각각의 1차 아미노기 1개와의 반응에 의해 도합 3개의 아마이드 결합이 형성된다.

[0120] 단계 1은 120℃ 내지 200℃ 범위의 반응 온도, 더욱 종기로는 130℃ 내지 190℃ 범위의 반응 온도, 매우 종기로는 140℃ 내지 180℃ 범위의 반응 온도, 더욱 특히는 150℃ 내지 170℃ 범위의 반응 온도에서 수행된다.

[0121] 두 번째 단계(단계 2)에서는 단계 1 후에 수득된 중간체 내에 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛이 형성된다. 단계 2에서는, 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛이 성분 (a2)에 본래부터 존재하는 1개 이상의 2차 아미노기, 또는 성분 (a2)에 본래부터 존재하는 두 번째 1차 아미노기와, 성분 (a1)의 카르복실산기 및 동일한 성분 (a2)의 1차 아미노기들 중 1개로부터 단계 1에서 형성된 아마이드기의 카르보닐 탄소 원자와의 반응에 의해 형성되는데, 이 반응은 물의 제거 및 이민 결합의 형성을 포함한다. 단계 1에서 사용된 폴리알킬렌폴리아민 (a2)가, 단계 1에서 전환된 1차 아미노기를 성분 (a2)의 화학 구조 내의 1차 아미노기 또는 명시된 2차 아미노기에 링크시키는, 그의 화학 구조 내의 알킬렌 유닛으로서 에틸렌 유닛을 가질 경우, 5원의, 이민-함유 이미다졸린 유닛이 단계 2에서 형성된다. 단계 1에서 사용된 폴리알킬렌폴리아민 (a2)가, 단계 1에서 전환된 1차 아미노기를 성분 (a2)의 화학 구조 내의 1차 아미노기 또는 명시된 2차 아미노기에 링크시키는, 그의 화학 구조 내의 알킬렌 유닛으로서 프로필렌 유닛을 가질 경우, 6원의, 이민-함유 테트라히드로피리미딘 유닛이 단계 2에서 형성된다. 이 단계 2는 단계 1에서 형성된 각 아마이드 결합에 대해 반복되는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로, 예컨대, 단계 1에서, 삼량 지방산이 성분 (a1)로서 사용될 경우, 삼량 지방산의 3개의 카르복실산기 각각과 폴리알킬렌폴리아민 분자의 각각의 1차 아미노기와의 반응에 의해, 물 분자 3개가 제거되면서 단계 1의 2회 반복에 의해 총 3개의 아마이드 결합이 형성된다. 이어서, 단계 2에서, 단계 1에서 수득되고 아마이드기 3개를 갖는 이 생성물을 사용하여, 단계 1에서 생성된 3개의 카르복사미드기들의 각각의 카르보닐기와 본래의 폴리알킬렌폴리아민 분자의 각각의 2차 아미노기와의 반응에 의해, 물 분자 3개의 제거 및 단계 2의 2회 반복 실시에 의해 총 3개의 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛이 형성된다.

[0122] 단계 2는 종기로는 160℃ 내지 250℃ 범위의 반응 온도, 더욱 종기로는 170℃ 내지 240℃ 범위의 반응 온도, 매우 종기로는 180℃ 내지 230℃ 범위의 반응 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0123] 목적하는 점도 및 응용 분야에 따라, 축합 생성물 (A)는 벌크로서 또는 적절한 용매와 함께, 용매 혼합물, 또는 기타 적절한 비히클 매질과 함께 형성되거나 및/또는 제조 후 회석되거나 조성될 수 있다. 적절한 용매 또는 비히클 매질은 모두 선택된 반응 조건 하에서 축합 생성물 (A) 또는 그의 제조에 사용된 성분 (a1) 및 (a2)와 반응하지 않거나, 또는 이들 성분들에 대한 반응성이 무시할 수 있을 정도이면서도, 성분 (a1) 및 (a2) 및 축합 생성물 (A)가 적어도 그 안에서 부분적으로 가용성인, 모든 것들일 수 있다. 이들의 예로는 탄화수소 예컨대 톨루엔, 자일렌, 용매 나프타, 방향족, 지방족 및/또는 시클로지방족 페트롤륨 분획, 시클릭 및 비시클릭 (acyclic) 에테르 예컨대 디옥산, 테트라히드로퓨란, 폴리알킬렌 글리콜 디알킬 에테르 예컨대 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 알코올 예컨대 메톡시프로판올, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 폴리알킬렌 글리콜, 알콕시알킬렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 부틸 글리콜, 벤질 알코올, 모노카르복실산, 디카르복실산 또는 폴리카르복실산의 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 디메틸 2-메틸글루타레이트, 프탈레이트 또는 기타 가소제, 디카르복실 또는 폴리카르복실 에스테르, C₂-C₄ 디카르복실산의 디알킬 에스테르, ("이염기 에스테르(Dibasic ester)"로 칭해짐), 알킬 글리콜 에스테르 예컨대 에틸 글리콜 아세테이트, 메톡시 프로필아세테이트, 산 아마이드 예컨대 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 등을 들 수 있다. 용매 또는 용매 및/또는 비히클 매질은 이 단계에서 계획된 목적 분야에 알맞게 선택된다. 예컨대, 무방향족 코팅 시스템에 사용하는 경우, 무방향족 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 만일 예컨대 VOC (휘발성 유기화합물)의 존재가 회피되는 응용의 경우, 해당 포물레이션은 가능한 한 용매가 없어야 하거나 또는 적절히 고비점의 비히클 매질을 이용하여야 한다. 제조 단계에 사용하기에 특히 적합한 것은 공비혼합물 형성에 의해 물의 제거를 지지하는 불활성 용매로서

자일렌 또는 용매 나프타와 같은 방향족 탄화수소가 그 예이다. 응용 분야에 따라, 합성에 사용된 용매는 반응 혼합물에 남아있거나 또는 부분적으로 또는 완전히 제거되어 필요에 따라 다른 용매나 비히클 매질에 의해 대체될 수도 있다. 공용성에 따라, 본 발명의 축합 생성물 (A)는 수지, 수지 용액, 반응 회석물, 결합제, 또는 종래 기술에 공지인 기타 첨가제, 예컨대 항경화제, 표면활성 첨가제 예컨대 실리콘 등과 조합될 수도 있다.

[0124] 용매는 임의로 감압 하에 및/또는 물 첨가와 함께 공비적으로, 예컨대 증류에 의해 제거할 수 있으며, 이러한 증류는 완전한 것이거나 부분적일 수 있다. 축합 생성물 (A)는 또한 예컨대 핵산과 같은 지방족 탄화수소 등의 비용매 첨가를 통한 침전 및 후속적으로 여과에 의한 제거 및 임의의 건조 처리에 의해 분리될 수도 있다. 이러한 방법들 중 한 가지에 의해 수득된 축합 생성물 (A)는 이어서 특정 적용 분야에 적합한 용매에 희석되거나, 또는 필요에 따라 예컨대 파우더 코팅의 경우 그 자체의 순수한 형태로 사용될 수 있다. 축합 생성물 (A)가 용해되어 있는 용매는 적절한 고비점 용매 첨가 후, 필요에 따라 감압 및/또는 물 첨가와 함께 공비적으로 증류될 수 있으며 그 결과 축합 생성물 (A)는 특정 응용 분야에 적합한 비히클 매질로 전해질 수 있다.

[0125] 반응은 통상적인 촉매 존재 하에 수행될 수 있으며 이러한 촉매의 예로는 설펡산, 예컨대 파라-톨루엔 설펡산, 황산, 트리플루오로메탄설펡산 또는 티탄산 에스테르를 들 수 있다.

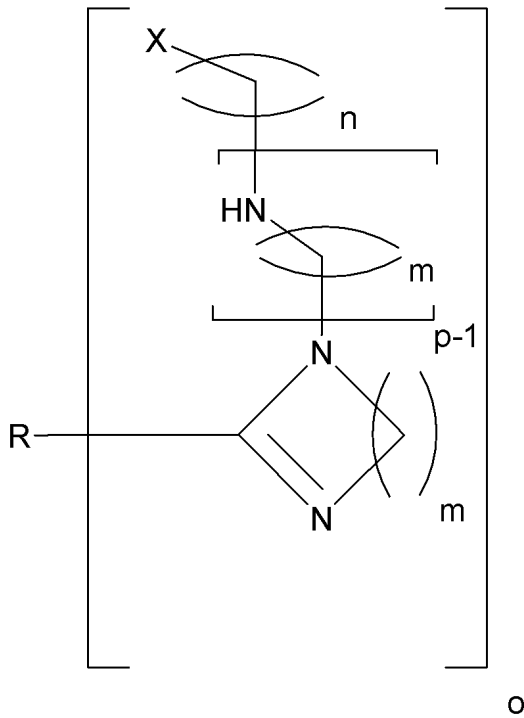
[0126] 바람직한 일 구체예에서, 축합 생성물 (A)는 각각 축합 생성물 (A)의 총 중량에 기초하여 아미드 결합(-NH-C(=O)-)을 30 중량% 이하 또는 20 중량% 이하, 총기로는 15 중량% 이하 또는 10 중량% 이하, 더욱 총기로는 6 중량% 이하 또는 5 중량% 이하, 매우 좋기로는 4 중량% 이하 또는 3 중량% 이하, 더욱 좋기로는 2 중량% 이하 또는 1 중량% 이하, 더욱 특히는 0.5 중량% 이하 또는 0.4 중량% 이하, 특히 좋기로는 0.3 중량% 이하 또는 0.2 중량% 이하, 가장 좋기로는 0.1 중량% 이하로 함유한다.

[0127] 축합 생성물 (A)에 존재하는 염기성기, 예컨대 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛의 존재로 인해, 본 발명에 따라 사용되는 축합 생성물 (A)는 염을 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 목적 상, 이들은 또한 대응하는 염을 형성하는데도 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 사용되는 1종 이상의 축합 생성물 (A)은 따라서 유리 화합물 형태 또는 1종 이상, 좋기로는 1종의 산의 염의 형태이다. 어떤 경우, 이러한 유형의 부분적 또는 완전한 염화(salification)에 의해, 활성 증가가 달성되거나 및/또는 용해도, 공용성 또는 보관 안정성의 향상이 달성될 수 있다. 산성적으로 촉매된 시스템과 같이 성물의 염기성(basicity)이 방해 인자가 되는 응용분야에서, 예컨대, 부분적 또는 완전한 중화에 의해 개선 사항을 더 자주 달성할 수 있다.

[0128] 축합 생성물 (A)가 1종 이상의 염의 형태인 경우, 이 염들은 1종 이상의 유기산 또는 무기산과의 반응에 의해 또는 4차 질소 원자를 함유하는 적절한 화합물에 의한 4차화에 의해 축합 생성물 (A)로부터 수득된다. 여기서 사용될 산의 양은 사용 분야에 따라 정할 수 있다. 개별적 용도에 따라, 산 성분들을 동등한 양, 부족한 양, 또는 과량으로 사용할 수 있다. 중화는 동물 수준 이하의 양으로 수행하는 것이 유용하고, 좋기로는 산 부족 하에; 더욱 좋기로는, 축합 생성물 (A)에 존재하는 3차 아미노기의 50% 이하, 및 특히는 3차 아미노기의 20% 이하가 중화되는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 축합 생성물 (A)는 전혀 중화되지 않는다. 염을 형성하는데 사용될 산은 포화 또는 불포화되거나 선형, 분지형의 (헤테로)시클로지지방족 및/또는 (헤테로)방향족일 수 있다. 바람직한 염은 유기 카르복실산 또는 산성 인산 에스테르와의 것들이다. 이러한 산성 인산 에스테르의 예는 EP 0 893 155 A2, EP 0 417 490 A2, 및 US 5,143,952 A에 기재되어 있다. 단관능성 카르복실산이 바람직하다. 특히 바람직한 것은 12 내지 22 C 원자, 더욱 좋기로는 16-20 C 원자를 갖는 모로카르복실산이다. 카르복실산의 예로는 지방족 및/또는 방향족 카르복실산 예컨대 단쇄 또는 장쇄 지방산, 아세트산, 네오데칸산, 라우르산, 올레산, 톨유 지방산, 스테아르산, 12-히드록시스테아르산, 리시놀레산, 천연의 포화 또는 불포화된 식물성 또는 동물성 지방산, 비스히드록시프로피온산, 도데세닐숙신산, 아디프산, 벤조산을 들 수 있다.

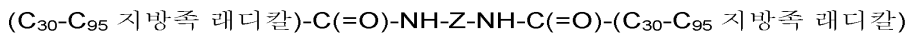
[0129] 축합 생성물 (A)의 수평균 분자량 M_n 은 좋기로는 적어도 500 g/mol, 더욱 좋기로는 적어도 700 g/mol, 매우 좋기로는 적어도 850 g/mol, 및 이상적으로는 적어도 1000 g/mol인 것이 바람직하다. 최대 수평균 분자량 M_n 은 좋기로는 10 000 g/mol, 더욱 좋기로는 6000 g/mol, 및 매우 좋기로는 4000 g/mol이다. 수평균 분자량 M_n 은 용리액으로서 THF를 사용하여 폴리스티렌 스탠다드에 대한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 구한다.

[0130] 바람직한 일 구체예에서, 1종 이상의 축합 생성물 (A)은 하기 화학식 (II)의 화합물이다:



(II),

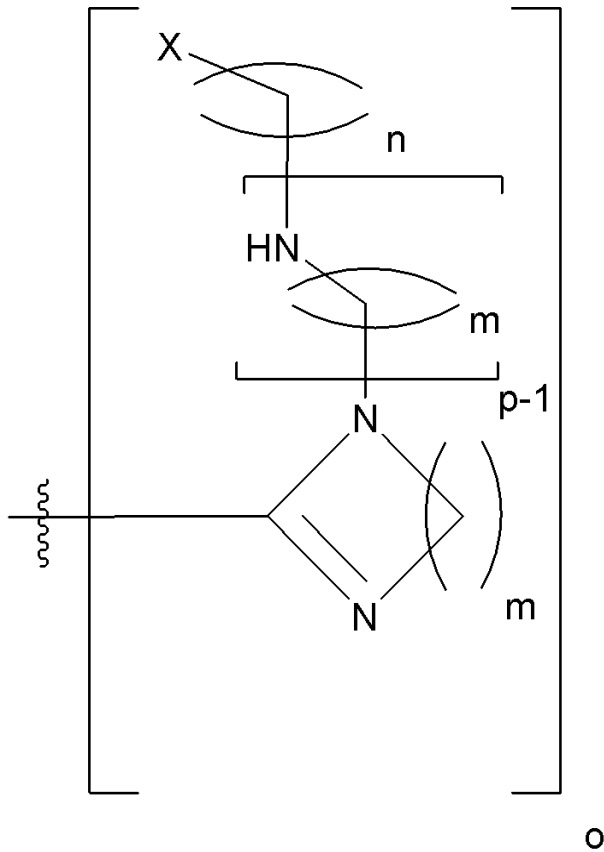
- [0131] 식 중
- [0132] 식 중
- [0133] m은 2 또는 3,
- [0134] n은 0, 1, 2, 3, 또는 4, 종기로는 1, 2, 3, 또는 4, 매우 종기로는 1, 2, 또는 3, 더욱 특히는 2 또는 3, 가장 종기로는 2,
- [0135] p는 1, 2, 3, 또는 4, 종기로는 1, 2, 또는 3, 매우 종기로는 1 또는 2, 더욱 특히는 2,
- [0136] n이 0이면 X는 H이거나 또는
- [0137] n이 1, 2, 3, 또는 4이면 X는 NH₂ 또는 OH이고
- [0138] o는 2, 3, 4, 5, 또는 6, 종기로는 2 또는 3이고,
- [0139] R은 C₃₀-C₉₅ 지방족 래디칼로서 임의로 적어도 단가불포화될 수 있고,
- [0140] 또는 R은 하기 화학식 (III)의 래디칼이다:



(III),

- [0141] 식 중,
- [0142] 식 중,
- [0143] Z는 -C₁₋₁₀ 알킬렌-, -(헤테로)시클로지방족-, -아릴-, -헤테로아릴-, -C₁₋₁₀ 알킬렌-(헤테로)시클로지방족-C₁₋₁₀ 알킬렌-, -C₁₋₁₀ 알킬렌-아릴-C₁₋₁₀ 알킬렌-, 및 -C₁₋₁₀ 알킬렌-헤테로아릴-C₁₋₁₀ 알킬렌-으로 이루어진 군으로부터 선택되고
- [0144] 및
- [0145] C₃₀-C₉₅ 지방족 래디칼은 각 경우 임의로 적어도 단가불포화될 수 있다.

[0146] 여기서, 하기 구조식 (III-T)



(III-T)

[0147]

[0148] 의 o 유닛, 즉, 2, 3, 4, 5, 또는 6 유닛은 래디칼 R에 링크된다, 즉 래디칼 R의 2, 3, 4, 5, 또는 6 위치에 결합된다.

[0149] 만일 R이 화학식 (III)의 래디칼이면 구조식 (III-T)의 이 래디칼에 대한 결합은 항상 화학식 (III)에 존재하는 C₃₀-C₉₅ 지방족 래디칼을 통한 것이다.

[0150] 변수 "o"의 의미는 어떤 종류의 중합 지방산이 성분 (a1)로서 사용되었는지 또는 어떤 종류의 반응 생성물 (U)가 축합 생성물 (A)의 제조에 사용되었는지에 따라 다르다. 래디칼 R은 사용된 1종 이상의 특정 중합 지방산의 래디칼 또는 사용된 특정 반응 생성물 (U)의 래디칼을 나타내며, 축합 생성물 (A)의 제조를 위해 그의 유리 카르복실산기는 사용된 성분 (a2)의 1차 아미노기 1개 이상과 반응하여 아미드 형성 및 후속적으로 폐환을 일으켜 화학식 (II)의 축합 생성물 (A)이 얻어진다.

[0151] 만일, 예컨대, 이량 지방산이 사용된 경우, 변수 o는 o = 2의 의미를 갖는다. 만일, 예컨대, 삼량 지방산이 사용된 경우, 변수 o는 o = 3의 의미를 갖는다. 만일, 예컨대, 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종의 폴리아민과 2종의 이량 지방산의 반응 생성물 (U)가 사용된 경우, 변수 o는 o = 2의 의미를 갖는다. 만일, 예컨대, 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종의 폴리아민과 1종의 이량 지방산, 1종의 삼량 지방산과의 반응 생성물 (U)가 사용된 경우에는 변수 o는 o = 3의 의미를 갖는다. 만일, 예컨대, 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종의 폴리아민과 2종의 삼량 지방산과의 반응 생성물 (U)가 사용된 경우에는, 변수 o는 o = 4의 의미를 갖는다.

[0152] 참고로

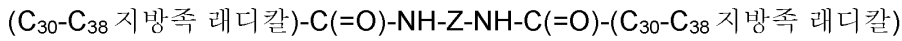
[0153] 래디칼 R은 C₃₀-C₃₈ 지방족 래디칼로서, 임의로 적어도 단가불포화되어 있고 변수 o는 2이거나,

[0154] 또는

[0155] 래디칼 R은 C₄₅-C₅₇ 지방족 래디칼로서, 임의로 적어도 단가불포화되어 있고 변수 o는 3이거나,

[0156] 또는

[0157] 래디칼 R은 화학식 (IIIa)의 화합물로서

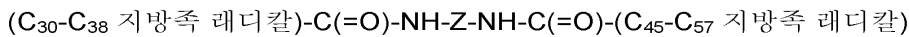


[0158] (IIIa),

[0159] 변수 o는 2이거나,

[0160] 또는

[0161] 래디칼 R은 화학식 (III)의 화합물이고

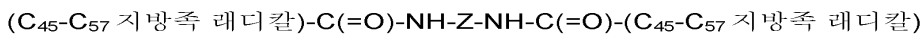


[0162] (IIIb),

[0163] 변수 o는 3이거나,

[0164] 또는

[0165] 래디칼 R은 화학식 (III)의 화합물로서



[0166] (IIIc),

[0167] 이고 변수 o는 4이다,

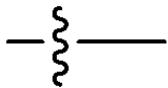
[0168] 식 중

[0169] Z는 각각의 경우 -C₁₋₁₀알킬렌-, -(헥테로)시클로지방족-, -아릴-, 헥테로아릴-, -C₁₋₁₀알킬렌-(헥테로)시클로지방족-C₁₋₁₀알킬렌-, -C₁₋₁₀알킬렌-아릴-C₁₋₁₀알킬렌-, 및 -C₁₋₁₀알킬렌-헥테로아릴-C₁₋₁₀알킬렌-으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0170] 및

[0171] C₃₀-C₉₅ 지방족 래디칼, C₄₅-C₅₇ 지방족 래디칼, 및 C₃₀-C₃₈ 지방족 래디칼은 임의로 각각 적어도 단가불포화될 수 있다.

[0172] 본 발명의 문맥 상, 화학식 내에 사용된 하기 기호



[0173] 는 문제의 래디칼의 대응하는 상위 화학 구조로의 결합(linkage)를 의미한다.

[0175] 1종 이상의 축합 생성물 (A)는 요변성-증진 첨가제로서, 종기로는 1종 이상의 요변성제 (B)와 조합 사용되며, 또한 임의로 1종 이상의 결합제 (C)와 조합적으로 및 임의로 1종 이상의 경화제 (D)와 조합적으로 사용된다. 이러한 방식으로 1종 이상의 축합 생성물 (A)를 요변성-증진 첨가제로서 사용하는 것은 종기로는, 축합 생성물 (A)를 요변성-증진 첨가제로서 1종 이상의 요변성제 (B) 및 임의로 1종 이상의 결합제 (C) 및 임의로 1종 이상의 경화제 (D)를 더 포함하는 조성물에서 사용하는 것이다.

[0176] 조성물

- [0177] 따라서 본 발명의 또 다른 주제는
- [0178] (A) (a1) 1종 이상의 중합 지방산 또는 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과 2종 이상의 중합 지방산과의 1종 이상의 반응 생성물 (U)
- [0179] 와
- [0180] (a2) 1종 이상의 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 형성할 수 있으면서 2개 이상의 1차 아미노기 또는 1개 이상의 1차 아미노기 및 1개 이상의 2차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리알킬렌폴리아민
- [0181] 과의 반응에 의해 수득가능하고, 유리 화합물 형태 또는 염의 형태인, 요변성-중진 첨가제로서의 1종 이상의 중합 화합물
- [0182] 및
- [0183] (B) 1종 이상의 요변성제,
- [0184] 및
- [0185] (C) 임의로 1종 이상의 결합제, 및
- [0186] (D) 임의로 1종 이상의 경화제
- [0187] 를 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0188] 본 발명에서 "포함하는(comprising)"라는 용어는, 예를 들어 본 발명의 조성물과 관련하여 사용될 경우, 바람직한 일 구체예로서 "이루어진(consisting of)"라는 정의를 포함한다.
- [0189] 본 발명의 조성물 중 성분 (A), (B), 및 임의로 (C) 및 임의로 (D)의 분획 및 그 내부에 존재하는 그 밖의 첨가제 (E)의 중량%로 표시되는 분획은, 조성물 총 중량에 기초하여 도합 100 중량%가 되는 양으로 합산된다.
- [0190] 전술한 바와 같은 축합 생성물 (A) 및/또는 그의 요변성-중진 첨가제로서의 용도와 관련된 바람직한 모든 구체예들은 또한 본 발명의 조성물의 구성 성분으로서 축합 생성물 (A)의 바람직한 구체예들이기도 하다.
- [0191] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 요변성-중진 첨가제 (A)는 본 발명의 조성물에서 경화제로서 사용되지 않는다.
- [0192] 본 발명의 조성물에서, 요변성-중진 첨가제 (A)는 각각의 경우 요변성제 (B)의 총 중량에 기초해서 좋기로는 10 내지 100 중량% 범위 또는 10 내지 80 중량% 범위, 좋기로는 15 내지 90 중량% 범위 또는 15 내지 80 중량% 범위, 더욱 좋기로는 20 내지 80 중량% 범위의 양으로 사용된다.
- [0193] 결합제 (C)를 1종 이상 더 포함하는 본 발명의 조성물에서 요변성-중진 첨가제 (A)는 각 경우 결합제 (C)의 총 중량에 기초해서 좋기로는 0.1 내지 20.0 중량% 범위, 더욱 좋기로는 0.2 내지 18.0 중량% 범위, 매우 좋기로는 0.25 내지 16 중량% 범위, 특히 좋기로는 0.30 내지 14 중량% 범위, 더욱 특히는 0.35 내지 12 중량% 범위, 가장 좋기로는 0.40 내지 8 중량% 범위의 양으로 존재한다.
- [0194] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명에 따라 사용되는 요변성제 (B)는 유기 또는 무기 요변성제 (B)이다. 유기 요변성제 (B)는 비수성 조성물에서 요변성제로서 선호되며 적당히 사용되는 반면, 무기 요변성제는 주로 수성 조성물에서 사용되기에 적합하다. 본 발명에 따라 사용되는 요변성제 (B)는 무기 요변성제 (B)이다.
- [0195] 요변성제 (B)는 좋기로는 임의 개질된 필로실리케이트, 더욱 특히는 임의 개질된 오르가노필로실리케이트 예컨대 벤토나이트 및 실리카 예컨대 무정형 실리카, 더욱 특히는 침전된 실리카 및 흙드 실리카로 이루어진 군으로부터 선택된다. 침전된 실리카들은 습식 화학 침전법으로 얻는 반면, 흙드 실리카는 연속적인 불꽃 가수분해에 의해 얻는다.
- [0196] 본 발명에 따라 사용되는 특히 바람직한 요변성제 (B)로서는, 무정형 실리카, 더욱 특히는 흙드 실리카를 사용한다. 습식-화학 수단에 의해 수득되며 일반적으로 매우 높은 내부 표면적을 갖는 실리카와 대조적으로, 불꽃 가수분해법에 의해 수득된 실리카들은 입자 직경이 일반적으로 7 내지 40 nm인 사실상 구형의 일차 입자들(primary particles)로 이루어진다. 비표면적은 좋기로는 50 내지 400 m²/g 범위, 좋기로는 50 내지 380 m²/g 범위이다 (Degussa Pigments text series, number 54). 이들은 본질적으로 오직 외부 표면적만을 갖는다. 이 표면은 부분적으로 실록산 기가, 부분적으로 실란올기가 차지하고 있다. 유리 실란올의 높은 비율은 미처리 흙

드 실리카에게 친수 특성을 부여한다. 실란올기는 수소 결합 발달을 통해 실리카 네트워크를 가역적으로 구축할 수 있으며 그 결과 요변성 효과가 나타날 수 있다. 그러나, 보다 경비가 많이 들기는 해도, 흡드 실리카의 친수성 표면적의 유기 후처리를 수행할 수도 있는데, 이러한 후처리는 에컨대 디메틸디클로로실란, 트리메톡시옥틸 실란 또는 헥사메틸디실라진과 같은 실란을 이용하며, 이 경우 실란올기의 대부분은 유기기에 의해 포화됨으로써, 친수성 실리카에 소수성이 제공된다. 따라서 흡드 실리카는 비-유기적으로 개질된 흡드 실리카 (친수성 실리카)의 형태 또는 소수적으로 개질된 흡드 실리카의 형태, 또는 이들 실리카들의 혼합물의 형태로 존재할 수 있으며, 비-유기적으로 개질된 흡드 실리카(친수성 실리카)가 특히 선호된다.

- [0197] 바람직한 일 구체예에서 요변성제 (B)는 비-유기적으로 개질된 흡드 실리카, 소수적으로 개질된 흡드 실리카, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. "소수적으로 개질된 흡드 실리카"라는 표현, 즉, 소수화 수단에 의해 개질된 흡드 실리카는 통상의 기술자에게 에컨대 "Additive kompakt" Bodo Mueller, Vincentz Verlag 2009, 35 페이지 및 36 페이지의 개시 내용을 통해 알려져 있다.
- [0198] 본 발명의 조성물은 좋기로는 비수성 조성물이다. 본 발명의 조성물과 관련하여 "비수성(nonaqueous)"이라 함은 실제로 무수인 조성물, 즉, 각 경우 조성물의 총 중량에 기초하여 물을 1.0 중량% 이하로, 더욱 좋기로는 0.5 중량% 이하로, 매우 좋기로는 0.1 중량% 이하로 함유하는 조성물이다.
- [0199] 본 발명의 조성물은 좋기로는 무용매이거나 또는 에컨대 목적하는 점도 설정을 위해 유기 용매를 임의로 포함할 수도 있다. 이들 유기 용매의 분획은 각 경우 본 발명의 조성물의 총 중량에 기초하여 40.0 중량% 이하, 더욱 좋기로는 30.0 중량% 이하, 매우 좋기로는 20.0 중량% 이하이다.
- [0200] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 조성물은 성분 (A) 및 (B)에 더해, 적어도 1종의 결합제 (C) 및 임의로 적어도 1종의 경화제 (D)를 더 포함한다.
- [0201] 적어도 1종의 결합제 (C)를 더 포함하는 본 발명의 조성물에서, 요변성제 (B)는 각 경우 결합제 (C)의 총 중량에 기초하여, 좋기로는 0.5 내지 25 중량% 범위, 좋기로는 1.0 내지 22.5 중량% 범위, 더욱 좋기로는 1.25 내지 20.0 중량% 범위, 매우 좋기로는 1.5 내지 17.5 중량% 범위, 특히 좋기로는 1.75 내지 15.0 중량% 범위, 가장 좋기로는 2.0 내지 10.0 중량% 범위이다.
- [0202] 통상의 기술자에게 알려진 모든 통상적인 결합제들이 본 발명의 조성물의 결합제 성분 (C)로서 적합하다. 결합제는 적어도 1종의 유기 용매 및/또는 물, 좋기로는 물과 같은 희석제 중의 용액 또는 분산액(dispersion)으로서 존재할 수 있다.
- [0203] 본 발명에 따라 사용되는 결합제 (C)는 가교가능한 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 통상적인 기술자에게 알려진 모든 통상적인 관능기를 여기에 사용하도록 고려할 수 있다. 더욱 특히는 가교가능한 관능기들은 히드록실기, 아미노기, 카르복실산 기, 및 불포화 탄소 이중결합, 이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 및 에틸렌 옥사이드와 같은 에폭사이드로 이루어진 군으로부터 선택된다. 결합제 (C)는 발열적 또는 흡열적으로 가교가능하거나 경화가능하다. 결합제 (C)는 -20°C 내지 250°C의 온도 범위에서 가교 또는 경화되는 것이 바람직하다. 좋기로는 결합제 (C)는 실온 또는 15°C 내지 80°C의 온도 범위에서 가교가능하다.
- [0204] 결합제 (C)는 에폭사이드계 수지, 폴리에스테르계 수지 (이 경우 폴리에스테르는 좋기로는 불포화된 비닐 에스테르계 수지임), 폴리(메트)아크릴레이트계 수지, 1종 이상의 (메트)아크릴레이트 코폴리머에 기초한 수지, 및 폴리우레탄계 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 이들 수지 및 이들의 제조방법은 통상의 기술자에게 공지이다.
- [0205] 에폭사이드계 수지가 결합제 (C)로서 사용되는 경우, 결합제 (C)로서 적합한 수지는 에컨대, EP 0 835 910 A1에 개시된 에폭사이드계 수지이다. 결합제 (C)로서는, 말단 에폭사이드기를 가지면서, 분자 내에 관능기로서 히드록실기를 갖는 글리시딜 에테르로부터 제조된 에폭사이드계 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 이들은 비스페놀 A와 에피클로로히드린과의 반응 생성물 또는 비스페놀 F와 에피클로로히드린과의 반응 생성물, 및 그의 혼합물인 것이 바람직하다. 이러한 에폭사이드계 수지의 경화 또는 가교는 에폭사이드 고리의 에폭사이드기의 중합을 통해, 에폭사이드기에 화학양론적 양으로 다른 반응성 화합물을 경화제(D)로서 첨가하는 형태의 중점가 반응(polyaddition reaction)을 통해 (이 경우에는 따라서 경화를 위해 에폭사이드기 하나 당 하나의 활성 수소 당량의 존재가 필요하다: 즉, 경화를 위해 에폭사이드 당량 당 하나의 H-활성 당량이 필요하다), 또는 에폭사이드기와 히드록실기를 통한 축합중합을 통해 통상적으로 달성된다. 적절한 경화제 (D)의 예로는 폴리아민, 더욱 특히는 (헤테로)지방족, (헤테로)방향족, 및 (헤테로)시클로지방족 폴리아민, 폴리아미도아민, 폴리아미노아미드, 및 또한 폴리카르복실산 및 이들의 무수물을 들 수 있다. 적절한 폴리아민은 반응 생성물 (U)의 제조에도

사용되는 모든 폴리아민이며, 이번에는 이 생성물을 축합 생성물 (A)의 제조를 위한 성분 (a1)으로서 사용할 수도 있다. 폴리아민이 경화제 (D)로서 사용되는 경우 경화제 (D)로서 적합한 것들은 예를 들어, 특히 EP 0 835 910 A1에 개시된 폴리아민이다.

[0206] 폴리에스테르계 수지가 결합제 (C)로서 사용되는 경우, 예를 들면 에틸렌 글리콜 또는 1,4-부탄디올과 같은 폴리에스테르계 수지는 포화 및 불포화 디카르복실산 또는 디카르복실산 유도체 예컨대 아디프산 및/또는 테레프탈산으로부터 유도된 폴리에스테르들이 특히 우수한 적합성을 갖는다. 폴리에스테르계 수지, 특히 불포화 폴리에스테르계 수지는 포화 및 불포화 디카르복실산, 디알코올 및 임의로 적절한 모노머들의 다양한 조합으로부터 통상적으로 수득가능하다. 폴리에스테르계 수지의 반응성은 사용된 디카르복실산이나 사용된 디카르복실산 유도체 (예컨대 말레산, 무수 말레산, 및 푸마르산)의 반응성 불포화 C-C 이중결합의 개수에 의해 주로 결정되며; 포화 디카르복실산 (예컨대, 오르토프탈산, 무수 프탈산, 이소프탈산 등)의 분획이 예컨대 스티렌에서의 용해도 및 또한 나중에 최종 생성물의 어떤 기계적 특성에 영향을 미칠 수도 있다. 폴리에스테르계 수지, 특히 불포화 폴리에스테르계 수지를 경화시키는데 적합한 경화제 (D)는, 예컨대 유기 과산화물의 분해에 의해 개시되는 경화 반응으로서 래디칼 중합을 허용하는 화합물들이다. 과산화물은 온도 또는 예컨대 코발트 옥토에이트와 같은 금속염 등의 가속화제의 존재에 의해 분해된다. 이것은 래디칼 중합이므로, 사용되는 폴리에스테르 수지와 경화제 (D)를 화학량론적으로 제공할 필요는 없다; 달리 설명하면, 경화 성분 (D)를 단지 소량으로, 좋기로는 촉매량으로 사용할 수 있다.

[0207] 비닐 에스테르계 수지가 결합제 (C)로서 사용되는 경우, 에폭사이드계 수지와 1종 이상의 불포화 모노카르복실산과의 반응으로 수득가능한 비닐 에스테르계 수지가 특히 적합하다. 이러한 종류의 수지들은 말단에 하나 이상의 C-C 이중결합이 위치한다는 특징을 갖는다. 이러한 비닐 에스테르계 수지의 경화는 예컨대 유기 과산화물의 분해에 의해 개시되는, 래디칼 중합을 통해 일어날 수 있다. 과산화물은 온도 또는 예컨대 코발트 옥토에이트와 같은 금속염 등의 가속화제의 존재에 의해 분해된다. 이것은 래디칼 중합이므로, 사용되는 비닐 에스테르계 수지와 경화제 (D)를 화학량론적으로 제공할 필요는 없다; 달리 설명하면, 경화 성분 (D)를 단지 소량으로, 좋기로는 촉매량으로 사용할 수 있다.

[0208] 폴리(메트)아크릴레이트계 수지 및/또는 1종 이상의 (메트)아크릴레이트 코폴리머에 기초한 수지가 결합제 (C)로서 사용될 경우, 이들은 특히 아크릴산의 에스테르와 메타크릴산의 에스테르와의 올리고머 혼합물 또는 모노머 혼합물을 이용하여 적절히 제조된다. 폴리머 빌드업(buildup)은 이들 모노머들의 C-C 이중결합 반응을 통해 일어난다. 이러한 폴리(메트)아크릴레이트계 수지 및/또는 1종 이상의 (메트)아크릴레이트 코폴리머에 기초한 수지의 경화는 예를 들어 유기 과산화물의 분해에 의해 개시되는 래디칼 중합을 통해 일어날 수 있다. 과산화물은 온도 또는 예컨대 구리 옥토에이트와 같은 금속염, 또는 예컨대 N,N-디메틸-p-톨루이딘과 같은 아민 등의 가속화제의 존재에 의해 분해된다. 이것은 래디칼 중합이므로, 사용되는 폴리(메트)아크릴레이트계 수지 및/또는 1종 이상의 (메트)아크릴레이트 코폴리머에 기초한 수지 및 경화제 (D)를 화학량론적으로 제공할 필요는 없다; 달리 설명하면, 경화 성분 (D)를 단지 소량으로, 좋기로는 촉매량으로 사용할 수 있다.

[0209] 폴리우레탄계 수지가 결합제 (C)로서 사용될 경우, 폴리에테르와 같은 히드록실-함유 화합물 (예컨대, 폴리에스테르 또는 히드록실-함유 폴리에테르 및 또한 그의 혼합물의 히드록실기)와 적어도 1종의 폴리이소시아네이트 (방향족 및 지방족 이소시아네이트 또는 디- 및 폴리이소시아네이트) 간의 중첨가 반응에 의해 얻어지는 폴리우레탄계 수지가 특히 적합하다. 통상적으로 이것은 폴리에테르의 OH 기들과 폴리이소시아네이트의 NCO 기들 간의 화학량론적 반응을 요구한다. 그러나, 폴리이소시아네이트는 "오버가교(overcrosslinking)" 또는 "언더가교(undercrosslinking)"가 일어나도록 하는 양으로 폴리에테르 성분에서 첨가될 수 있으므로, 이용되는 화학량론적 비율은 다양할 수 있다.

[0210] 본 발명의 조성물은 결합제 (C)를, 결합제 (C) 및 임의로 존재하는 경화제 (D)의 총 중량에 기초하여, 좋기로는 20 내지 99 중량%의 양, 좋기로는 25 내지 95 중량%의 양, 더욱 좋기로는 30 내지 90 중량%의 양으로 포함한다.

[0211] 또 다른 바람직한 구체예에서, 본 발명의 조성물은 결합제 (C)를 조성물의 총 중량에 기초하여 25 내지 99 중량%의 양, 좋기로는 30 내지 99 중량%의 양, 더욱 좋기로는 35 내지 95 중량%의 양으로 포함한다.

[0212] 본 발명의 조성물이 적어도 1종의 경화제 (D)를 포함할 경우, 이 경화제는 가교에 적합한 것이 좋다. 이러한 종류의 경화제들은 통상의 기술자에게 잘 알려져 있다. 가교를 가속화하기 위해, 적절한 촉매를 조성물에 첨가할 수 있다. 통상의 기술자에게 알려진 모든 통상적인 경화제 (D)를 본 발명의 조성물을 제조하는데 이용할 수 있다.

- [0213] 본 발명의 조성물은 각 경우 결합제 (C)의 총 중량에 기초하여 경화제 (D)를, 좋기로는 2 내지 100 중량%의 양, 좋기로는 2 내지 80 중량%의 양, 더욱 좋기로는 2 내지 50 중량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0214] 본 발명의 조성물은 조성물의 총 중량에 기초하여 경화제 (D)를, 좋기로는 1 내지 20 중량%의 양, 좋기로는 2 내지 15 중량%의 양, 더욱 좋기로는 3 내지 10 중량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0215] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 조성물은:
- [0216] 조성물의 총 중량에 기초하여 좋기로는 30 내지 99 중량% 범위의 양의 1종 이상의 결합제 (C),
- [0217] 하기 각 경우 결합제 (C)의 총 중량에 기초하여 0.5 내지 25 중량% 범위, 좋기로는 1.0 내지 22.5 중량% 범위, 더욱 좋기로는 1.25 내지 20.0 중량% 범위, 매우 좋기로는 1.5 내지 17.5 중량% 범위, 특히 좋기로는 1.75 내지 15.0 중량% 범위, 가장 좋기로는 2.0 내지 10.0 중량% 범위의 양의 요변성제 (B),
- [0218] 하기 각 경우 요변성제 (B)의 총 중량에 기초하여 10 내지 100 중량% 범위, 좋기로는 15 내지 90 중량% 범위, 더욱 좋기로는 20 내지 80 중량% 범위의 양의 요변성-증진 첨가제 (A),
- [0219] 또는
- [0220] 하기 각 경우 결합제 (C)의 총 중량에 기초하여 0.1 내지 20.0 중량% 범위, 더욱 좋기로는 0.2 내지 18.0 중량% 범위, 매우 좋기로는 0.25 내지 16 중량% 범위, 특히 좋기로는 0.30 내지 14 중량% 범위, 더욱 특히는 0.35 내지 12 중량% 범위, 가장 좋기로는 0.40 내지 8 중량% 범위의 양의 요변성-증진 첨가제 (A),
- [0221] 및
- [0222] 임의로, 결합제 (C)의 총 중량에 기초하여 좋기로는 2 내지 100 중량% 범위, 좋기로는 2 내지 50 중량% 범위의 양의 1종 이상의 경화제 (D)
- [0223] 를 포함한다.
- [0224] 목적하는 용도에 따라, 본 발명의 조성물은 성분 (E)로서 통상적으로 사용되는 첨가제를 1종 이상 포함할 수 있다. 이들 첨가제들은 좋기로는 유화제, 유동성 조절 보조제, 가용화제, 소포제, 안정화제, 좋기로는 열 안정화제, 프로세스 안정화제, 및 UV 및/또는 광 안정화제, 촉매, 왁스, 플렉시빌라이저(flexibilizers), 방염제, 용매, 반응 희석제, 비히클 매질, 수지, 접착성 증진제, 입도 < 100 nm 인 유기 및/또는 무기 나노입자, 예컨대 카본 블랙, 금속 산화물 및/또는 반금속 산화물, 프로세스 보조제, 가소제, 분말 또는 섬유 형태의 고체, 좋기로는 충전제, 유리 섬유, 강화제 및 안료로 이루어진 균으로부터 선택된 분말 및 섬유 형태의 고체 및 전술한 첨가제 (E)의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0225] 본 발명의 조성물의 첨가제 함량 (E)는 그의 의도된 용도에 따라 크게 달라질 수 있다. 본 발명의 조성물의 총 중량에 기초한 함량은 좋기로는 0.1 내지 10.0 중량%, 더욱 좋기로는 0.1 내지 8.0 중량%, 매우 좋기로는 0.1 내지 6.0 중량%, 특히 좋기로는 0.1 내지 4.0 중량%, 및 특히 0.1 내지 2.0 중량%이다.
- [0226] 본 발명의 조성물은 1종 이상의 축합 생성물 (A), 1종 이상의 요변성제 (B), 1종 이상의 결합제 (C), 1종 이상의 경화제 (D), 및 임의로 1종 이상의 추가 첨가제 (E)를 포함하는 1-성분 시스템(one-component system)으로서 제공될 수 있다. 별법으로, 본 발명의 조성물은 1종 이상의 축합 생성물 (A), 1종 이상의 요변성제 (B), 1종 이상의 결합제 (C), 및 임의 1종 이상의 추가 첨가제 (E) (베이스 성분)을 포함하는 2-성분 시스템으로서 제공될 수 있다. 이러한 종류의 2-성분 시스템에서, 경화 성분으로서 경화제 (D)는 첫 번째 성분으로부터 별도로 제공될 수 있다. 2-성분 시스템은 따라서 경화를 일으키는 화학 반응이, 2 성분들(베이스 성분 및 경화 성분)이 경화에 요구되는 비율로 혼합됨에 따라 개시되는 시스템이다. 여기서 개별적인 성분들은 통상적으로 그 자체가 접착제, 쉘런트, 페인트, 코팅 재료, 접착 수지, 코팅 수지, 인조 대리석, 바닥 장판, 폴리머 콘크리트, 또는 섬유 복합소재가 아닌데, 이는 이들 중 어느 것도 가교 및/또는 막 형성을 할 수 없거나, 또는 이들이 내구성 있는 재료, 막 또는 접착 본드를 생산하지 않기 때문이다.
- [0227] 축합 생성물 (A)는 또한 본 발명의 조성물 (좋기로는 안료 페이스트 또는 결합제 (C)와 같은 추가 성분, 예컨대 첨가제 (E)와 함께 1종 이상의 요변성제 (B) 및 1종 이상의 결합제 (C) 및 임의로 1종 이상의 경화제 (D)를 포함함)에 혼합이 일어나기 직전, 예컨대 믹싱 헤드 내의 미터링(metering) 및 믹싱 유닛에 첨가될 수도 있다. 성분들의 혼합은 특정 시간 (포트 라이프 또는 작업 시간) 이내에 프로세스되어야만 하는데, 이는, 이 시간이 경과하면 작업성이 현저히 떨어지기 때문이다. 코팅될 물품의 온도 민감성, 과도한 물품 크기(건축 외장재, 기계, 풍력 터빈의 로터 블레이드 등), 기계적, 화학적 및 기후적 부하에 대한 내성 및 실온 또는 약간 높은 온도 (예

컨대 100℃ 이하)에서의 급격한 경화 등의 관점에서, 요구조건이 특히 까다로울 경우 2-성분 시스템이 사용된다. 2-성분 시스템의 경우, 각각의 성분들은 별도 보관되며, 성분들의 반응 혼합물은 필요할 때만 생산된다.

[0228] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물의 제조방법에 관한 것이기도 하다. 본 발명의 조성물은 전술한 코팅 조성물의 개개 성분들을, 예컨대 - 자동화 미터링 및 믹싱 유닛, 고속 교반기, 교반 탱크, 교반기 밀, 용해기, 반죽 장치 또는 인라인 용해기를 이용하여 혼합 및 분산화 및/또는 용해시킴으로써 제조될 수 있다..

[0229] 본 발명의 조성물은 접착제, 셸런트, 페인트, 코팅 재료, 접착 수지, 코팅 수지, 인조 대리석, 바닥 장판, 폴리머 콘크리트, 또는 섬유 복합소재로서, 더욱 특히는 접착 수지로서 적합하다.

[0230] 본 발명의 또 다른 주제는 따라서 본 발명의 조성물의 접착제, 셸런트, 페인트, 코팅 재료, 접착 수지, 코팅 수지, 인조 대리석, 바닥 장판, 폴리머 콘크리트, 또는 섬유 복합소재로서의 용도, 종기로는 접착제, 셸런트, 페인트, 코팅 재료, 접착 수지, 또는 코팅 수지로서의 용도, 더욱 특히는 접착 수지로서의 용도이다.

[0231] 본 발명의 또 다른 주제는 유리 화합물 형태 또는 염 형태의 축합 생성물 (A)로서, 이 생성물은 하기 (a1)과 (a2)와의 반응에 의해 수득가능하다:

[0232] (a1) 1종 이상의 중합 지방산, 예컨대, 1종 이상의 이량 또는 삼량 지방산 또는 혼합물의 총 중량에 기초하여 적어도 50 중량%의 삼량 지방산, 종기로는 1종 이상의 삼량 지방족 C₁₈ 모노카르복실산 또는 삼량 지방족 C₁₈ 모노카르복실산과 이량 지방족 C₁₈ 모노카르복실산과의 혼합물, 또는

[0233] 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과 2종 이상의 중합 지방산과의 1종 이상의 반응 생성물 (U), 종기로는 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과 2종 이상의 중합 지방산과의 1종 이상의 반응 생성물 (U)

[0234] (a2) 1종 이상의 이미다졸린 및/또는 테트라히드로피리미딘 유닛을 형성할 수 있고, 2개 이상의 1차 아미노기 또는 1개 이상의 1차 아미노기 및 1개 이상의 2차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리알킬렌폴리아민, 종기로는 트리에틸렌테트라민.

[0235] 축합 생성물 (A) 및 전술한 요변성-증진 첨가제로서의 그의 용도와 관련한 모든 바람직한 구체예들은 축합 생성물 (A) 자체의 바람직한 구체예들이기도 하다.

[0236] 3차 질소 함량의 결정

[0237] 3차 질소 함량은 분석 대상인 샘플 중의 결합된 3차 염기성 질소의 백분율로 나타낸 양이다. 이것의 결정 방법은 1차 및 2차 아미노기와 달리, 3차 아미노기는 아미드 형성을 위해 무수물과 결합하지 않는다는 사실을 이용한 것이다: 1차 및 2차 아미노기가 무수 아세트산에 의해 아세틸화될 경우, 3차 아미노기는 후속적으로 퍼클로르산에 의해 정량적으로 적정될 수 있다(titrated). 샘플의 3차 질소 함량을 구하기 위해, 분석하고자 하는 샘플의 양을 분석 저울 위에 놓인 80 ml 비이커에 0.1 mg의 정확도로 칭량한다. 칭량대상인 분석하고자 하는 샘플의 양은 예상되는 3차 질소 함량에 의해 가이드되며 하기 표에 나타나 있다:

| 예상되는 3차 아민 함량 [%] | 칭량될 (weighed out) 샘플의 양 [g] |
|-------------------|-----------------------------|
| 0 - 0.3 | 3 - 5 |
| 0.3 - 0.6 | 1.5 - 3 |
| 0.6 - 0.9 | 1.0 - 1.5 |
| 0.9 - 1.5 | 0.6 - 1.0 |
| 1.5 - 2.0 | 0.45 - 0.6 |
| 2.0 - 3.0 | 0.30 - 0.45 |
| 3 - 5 | 0.15 - 0.30 |
| 5 - 10 | 0.08 - 0.15 |
| 10 - 20 | 0.06 - 0.08 |

[0238]

[0239] 샘플을 20 ml의 아세트산(99.8% 강도) 및 30 ml의 무수 아세트산(98.5% 강도)에 용해시킨다. 이어서 결과적인 샘플 용액을 그라운드 유리 뚜껑에 끼우고 30분간 70℃의 수조 또는 가열 블록에서 가열한다. 샘플 용액이 식은

후, 자석 교반기 위에 놓고 Ag/AgCl 조합 전극을 샘플 용액 내로 침지시킨다. 조합 전극은 Mettler사의 마이크로프로세서-제어된 분석 기기(Titrator DL77, DL70 ES, 또는 DL67)의 일부이다. 샘플 용액은 퍼클로르산(아세트산 중 0.1 N, 무수물-없음)으로 적정한다. 3차 질소 함량은 사용된 분석 기기에 의해 결정한다. 3차 질소 함량은 다음과 같이 계산된다:

$$\text{3 차 N 함량 (wt\%)} = \frac{\text{소비량 ml} \times \text{N} \times \text{f} \times 1.4008}{\text{초기 질량 (g)}}$$

[0240]

[0241]

[0242]

[0243]

[0244]

[0245]

[0246]

[0247]

[0248]

[0249]

[0247]

[0248]

[0249]

[0247]

[0248]

[0249]

[0250]

[0251]

[0252]

[0253]

[0254]

[0255]

[0256]

[0257]

[0258]

[0259]

[0260]

[0261]

[0262]

[0263]

[0264]

[0265]

[0266]

[0267]

[0268]

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예 및 비교예

달리 명시되지 않는 한, 부는 중량부이고, 백분율로 제시되는 양들은 중량 백분율이다.

1. 축합 생성물 (A)의 제조

1.1 본 발명에 따라 요변성-증진 첨가제로서 사용되는 축합 생성물 (A)를 제조하기 위한 일반적인 프로토콜:

성분 (a1)으로서 1종 이상의 중합 지방산, 또는 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과 2종 이상의 중합 지방산과의 1종 이상의 반응 생성물, 또는 각 경우 축합 생성물 (A)를 제조하는데 사용될 수 있는 유도체, 예컨대 대응하는 에스테르를, 교반기, 환류응축기, 및 물 분리가 장착된 반응 용기에 충전하고, 성분 (a2)로서 1종 이상의 폴리알킬렌폴리아민 및 임의로 1종 이상의 용매를 혼합한 다음, 성분 (a1)와 성분 (a2)와의 반응 완결을 가리키는 것인, 원하는 양의 물이 분리될 때까지 150℃ 내지 300℃의 온도 범위에서 이 혼합물을 가열한다.

하기 표 1에 나타내어진 축합 생성물 (A)는 이러한 방식으로 K1-K31로서 획득된다. 각 경우에 있어서, 성분 (a1)에 함유된 카르복실산 1개 당 1 mol의 성분 (a2)가 사용된다. 예컨대 1 mol의 삼량 지방산이 성분 (a1)으로서 사용될 경우, 3 mol의 성분 (a2)가 사용된다.

[0256] 표 1

| 실시예 | 성분 (a1) | (a1)의 양 [g] | 성분 (a2) | (a2)의 양 [g] | 용매 L | 분리된 물의 양 [g] |
|-----|---------|----------------|---------|----------------|----------|-----------------|
| K1 | A1 | 303 | B1 | 150 | 400 g L1 | 36 |
| K2 | A2 | 572 | B1 | 292 | 400 g L1 | 72 |
| K3 | A3 | 575 | B1 | 292 | 400 g L1 | 72 |
| K4 | A4 | 581 | B1 | 292 | 400 g L1 | 72 |
| K5 | A5 | 881 | B1 | 438 | 400 g L1 | 108 |
| K6 | A8 | 1188 | B1 | 292 | 200 g L1 | 72 |
| K7 | A9 | 1250 | B1 | 292 | 200 g L1 | 72 |
| K8 | A10 | 1230 | B1 | 292 | 200 g L1 | 72 |
| K9 | A11 | 1284 | B1 | 292 | - | 72 |
| K10 | A12 | 1862 | B1 | 584 | - | 144 |
| K11 | A13 | 1896 | B1 | 584 | - | 144 |
| K12 | A14 | 1536 | B1 | 438 | - | 108 |
| K13 | A3 + A5 | 291 + 291 | B1 | 292 | 400 g L1 | 72 |
| K14 | A6 + A5 | 592 + 592 | B1 | 584 | 400 g L1 | 144 |
| K15 | A3 + A8 | 882 + 882 | B1 | 292 | 400 g L1 | 72 |
| K16 | A3 | 575 | B2 | 206 | 400 g L1 | 72 |
| K17 | A5 | 881 | B2 | 309 | 400 g L1 | 108 |
| K18 | A3 + A5 | 291 + 291 | B2 | 206 | 400 g L1 | 72 |
| K19 | A12 | 1862 | B2 | 412 | - | 144 |

[0257]

| 실시예 | 성분 (a1) | (a1)의 양 [g] | 성분 (a2) | (a2)의 양 [g] | 용매 L | 분리될 물의 양 [g] |
|-----|---------|----------------|---------|----------------|----------|-----------------|
| K20 | A3 | 575 | B3 | 378 | 400 g L1 | 72 |
| K21 | A5 | 881 | B3 | 568 | 400 g L1 | 108 |
| K22 | A2 | 572 | B3 | 378 | 400 g L1 | 72 |
| K23 | A3 | 575 | B4 | 464 | 400 g L1 | 72 |
| K24 | A5 | 881 | B4 | 698 | 400 g L1 | 108 |
| K25 | A3 | 575 | B5 | 148 | 400 g L1 | 72 |
| K26 | A5 | 881 | B5 | 222 | 400 g L1 | 108 |
| K27 | A3 | 575 | B6 | 262 | 400 g L1 | 72 |
| K28 | A5 | 881 | B6 | 393 | 400 g L1 | 108 |
| K29 | A3 | 575 | B7 | 294 | 400 g L1 | 72 |
| K30 | A5 | 881 | B7 | 441 | 400 g L1 | 108 |
| K31 | A7 | 603 | B7 | 294 | 400 g L1 | ** |

[0258]

[0259] ** A-7을 이용하는 K-31의 경우, 이량 지방산의 디메틸 에스테르가 성분 (a1)으로서 사용되었다. 따라서, 반응시, 물 뿐만 아니라 메탄올도 분리된다. 총 64 g의 메탄올과 32 g의 물이 분리된다.

[0260] 표 1에 사용된 약어들은 다음의 의미를 갖는다:

[0261] 성분 (a1):

[0262] A1: 각 경우 혼합물의 총 중량에 기초하여 80 중량%의 삼량 지방산 분획 및 20 중량%의 이량 지방산 분획을 갖는 중합된 불포화 지방족 C₁₈ 지방산들의 혼합물로서, 185 mg KOH/g의 산 가를 가짐,

[0263] A2: 혼합물의 총 중량에 기초하여 92-98 중량%의 이량 지방산 분획을 갖는 중합된 포화 지방산들의 혼합물로서, 196 mg KOH/g의 산 가를 가지며, Croda사가 Pripol 1006라는 제품명으로 시판 중임,

[0264] A3: 혼합물의 총 중량에 기초하여 > 97 중량%의 이량 지방산 분획을 갖는 중합 지방산들의 혼합물로서, 195 mg KOH/g의 산 가를 가지며, Croda사가 Pripol 1012이라는 제품명으로 시판 중임,

[0265] A4: 각 경우 혼합물의 총 중량에 기초하여 72-79 중량%의 이량 지방산 분획 및 20-23 중량%의 삼량 지방산 분획을 갖는 중합 지방산들의 혼합물로서, 193 mg KOH/g의 산 가를 가지며, Croda 사가 Pripol 1022라는 제품명으로 시판 중임,

[0266] A5: 혼합물의 총 중량에 기초하여 > 75 중량%의 삼량 지방산 분획을 갖는 중합 지방산들의 혼합물로서, 191 mg KOH/g의 산 가를 가지며, Croda 사가 Pripol 1040이라는 제품명으로 시판 중임,

[0267] A6: 산 가가 186 mg KOH/g인 톨유 지방산,

- [0268] A7: 중합 지방산들의 혼합물에 존재하는, 혼합물의 총 중량에 기초하여 > 97 중량%의 분획을 갖는 이량 지방산의 디메틸 에스테르.
- [0269] 성분 (a1)로서 사용되는 화합물 A8 내지 A14는 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민과 2종 이상의 중합 지방산과의 반응 생성물이다. 성분 (a1)로서 사용되는 반응 생성물 A8 내지 A14는 다음의 일반 프로토콜에 따라 수득가능하다:
- [0270] 반응 생성물 (U)를 제조하는데 사용가능한 1종 이상의 중합 지방산 또는 그의 유도체, 예컨대 대응하는 에스테르를 교반기, 환류 응축기 및 물 분리가 구비된 반응 용기에 충전하고, 예컨대 디아민 처럼 2개 이상의 1차 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민 및 임의로 1종 이상의 용매와 함께 혼합한 다음, 상기 혼합물을 목적하는 양의 물이 분리될 때까지 130℃ 내지 160℃의 온도 범위에서 가열 교반시킨다.
- [0271] 표 2에서 성분 (a1)으로 사용 가능한, 하기에 명시된 반응 생성물 A8 내지 A14는 이러한 방식으로 수득된다.

| 성분 (a1) | 사용된 중합 지방산 | 중합 지방산의 양 [g] | 폴리아민 | 폴리아민의 양 [g] | 용매 L | 분리된 물의 양 [g] |
|---------|------------|---------------|------|-------------|----------|--------------|
| A8 | A3 | 1150 | B5 | 74 | 200 g L1 | 36 |
| A9 | A3 | 1150 | B8 | 136 | 200 g L1 | 36 |
| A10 | A3 | 1150 | B9 | 116 | 200 g L1 | 36 |
| A11 | A3 | 1150 | B10 | 170 | 400 g L1 | 36 |
| A12 | A5 | 1762 | B8 | 136 | 400 g L1 | 36 |
| A13 | A5 | 1762 | B10 | 170 | 400 g L1 | 36 |
| A14 | A3 +A5 | 728 + 728 | B9 | 116 | 400 g L1 | 36 |

- [0272]
- [0273] 표 2에 사용된 약어 A3, A5, L1, 및 B5는 표 1에서와 동일한 의미를 갖는다.
- [0274] 표 2에서 추가로 사용된 약어들은 다음의 의미를 갖는다:

- [0275] B8: m-자일틸렌디아민 (CAS No.: 153326-45-5)
- [0276] B9: 1,6-디아미노헥산 (CAS No.: 124-09-4)
- [0277] B10: 이소포론디아민 (이성질체 혼합물, CAS No.: 2855-13-2)

[0278] 성분 (a2):

- [0279] B1: 트리에틸렌테트라민 (CAS No.: 112-24-3)
- [0280] B2: 디에틸렌트리아민 (CAS No.: 111-40-0)
- [0281] B3: 테트라에틸렌펜타민 (CAS No.: 112-57-2)
- [0282] B4: 펜타에틸렌헥사민 (이성질체 혼합물, CAS No.: 4067-16-7)
- [0283] B5: 1,3-디아미노프로판 (CAS No.: 109-76-2)
- [0284] B6: 디프로필렌트리아민 (CAS No.: 56-18-8)
- [0285] B7: 2-(2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노)에탄올 (CAS: 1965-29-3)

[0286] 용매:

- [0287] L1: 용매 나프타, 방향족 탄화수소 분획, 비점: 150℃ 내지 210℃

[0288] 2. 본 발명의 조성물 및 비교 조성물의 제조

[0289] 1종 이상의 축합 생성물 (A), 1종 이상의 요변성체 (B), 및 1종 이상의 결합체 (C), 및 임의로 1종 이상의 경화제 (D)를 포함하는 본 발명의 조성물 및 대응하는 비교 조성물의 제조를 위한 일반적인 프로토콜.

[0290] 2.1 결합체 (C)로서 1종 이상의 폴리(메트)아크릴레이트계 수지를 포함하는 조성물

[0291] 결합제 (C)를 제조하기 위해, 20%의 Degalan LP 51/3 (Evonik 사의 아크릴계 폴리머)을 메틸 메타크릴레이트 (Evonik사)에 용해시킨다. 이 액상 베이스 시럽 50 분획을 가속화제 Pergaquick A150 (Pergan사의 N,N-디-(2-히드록시에틸)-p-톨루이딘) 0.25 분획과 혼합하고, 상기 가속화제를 Dispermat CV (툽날 디스크 2 cm, 1500 rpm, 2분간)를 이용하여 시럽에 혼합시킨다.

[0292] 이어서 요변성제 (B)로서 Aerosil 200 (친수성 흡드 실리카, 비표면적 200 m²/g, Evonik 사 제품) 1 분획을 첨가한다. 이 혼합물을 Dispermat CV (툽날 디스크 4 cm, 8000 rpm)에서 5분간 시스템에 분산시킨다.

[0293] 이어서 이 혼합물에 본 발명 조성물 Z1 내지 Z7의 제조를 위해 축합 생성물 (A)를 첨가하거나, 또는 비교 조성물 CZ1 (표 3 참조)의 제조를 위해 DE 37 06 860 A1 (이 문헌의 실시예 8을 참조)에 개시된 화합물 C1을 첨가하되, 각 경우 1분간 Dispermat CV, 툽날 디스크 2 cm, 1500 rpm을 이용하여 혼입을 실시한다. 이에 더해, 추가 성분을 첨가하지 않고 대응하는 조성물을 제조한다 (비교 조성물 CZ2).

[0294] 이들이 실온으로 냉각된 후, 각각의 조성물 Z1 내지 Z7 및 CZ1 내지 CZ2 50 g씩을 경화제 (D)로서 0.75 g의 Peroxan BP 분말 50W (Pergan사의 디벤조일 퍼옥사이드)와 혼합하고, 이 조성물을 60초간 균질화시킨다.

[0295] 조성물 Z1 내지 Z7 및 CZ1 내지 CZ2의 경우, 이들의 새깅 거동 및 새깅 한계는 실온에서 경화를 일으키면서, 진술한 방법으로 결정한다. 새깅이 관찰되지 않은 최고로 안정한 막 두께를 μm 단위로 새깅 한계로서 보고한다. 결과를 표 3에 나타내었다:

[0296] 표 3

| 본 발명실시에/비교예 | 축합 생성물 (A) | 각 경우, 요변성제 (B)의 총 중량에 기초한 (A)의 양 [wt%] | 각 경우, 결합제 (C)의 총 중량에 기초한 (B)의 양 [wt%] | 새깅 한계 [μm] |
|-------------|------------|--|---------------------------------------|------------|
| CZ2 | - | - | 2.0 | < 500 |
| CZ1 | C1* | 20 | 2.0 | 800 |
| Z1 | K1 | 20 | 2.0 | > 1000 |
| Z2 | K3 | 20 | 2.0 | 900 |
| Z3 | K4 | 20 | 2.0 | > 1000 |
| Z4 | K13 | 20 | 2.0 | > 1000 |
| Z5 | K16 | 20 | 2.0 | 950 |
| Z6 | K17 | 20 | 2.0 | > 1000 |
| Z7 | K24 | 20 | 2.0 | 950 |

[0297] *C1: 비교예 C1 으로서, DE 3706860 A1 의 실시예 8 의 화합물이 사용되었다.

[0298] 2.2 결합제 (C)로서 1종 이상의 폴리에스테르계 수지 (불포화 폴리에스테르)를 포함하는 조성물

[0299] 결합제 (C)를 제조하기 위해, Palatal P 4-01 (스티렌의 용액 중 글리콜 및 오르토프탈산에 기초한 불포화 폴리에스테르 수지, DSM사 제품) 100 분획을 가속화제로서 1.0 분획의 NL 49 P (코발트 옥토에이트, AKZO Nobel 사 제품) 및 0.5 분획의 BYK-A 555 (탈기제, BYK-Chemie)와 함께 도입하여, Dispermat CV (툽날 디스크 2 cm, 1500 rpm)로 2분간 혼합한다.

[0300] 이어서 요변성제 (B)로서 Aerosil 200 (친수성 흡드 실리카, 비표면적 200 m²/g, Evonik사 제품) 2.0 분획을 첨가한다. 이 혼합물을 Dispermat CV (툽날 디스크 4 cm, 8000 rpm)에 15분간 분산시킨다.

[0301] 이어서 이 혼합물에 본 발명 조성물 Z8 내지 Z14의 제조를 위한 축합 생성물 (A)를 첨가하거나 또는 비교 조성물 CZ3 (표 4 참조)의 제조를 위해 DE 37 06 860 A1 (이 문헌의 실시예 8 참조)에 공지인 화합물 C1을 첨가하되, 각 경우 Dispermat CV, 툽날 디스크 2 cm, 1500 rpm을 이용하여 1분간 첨가를 실시한다. 이에 더해, 대응하는 조성물을 추가 성분을 첨가하지 않고 제조한다 (비교 조성물 (CZ4)). 뿐만 아니라, 대응하는 조성물을

추가 성분 첨가 없이, 그리고 요변성제 (B) 첨가 없이 제조한다(비교 조성물 CZ5).

[0302] 각 조성물 50 g에 0.5 g의 Trigonox 44 B (아세틸아세톤 퍼옥사이드, AKZO Nobel사)를 경화제 (D)로서 첨가하고 조성물들을 60초간 균질화시킨다.

[0303] 조성물 Z8 내지 Z14 및 CZ3 내지 CZ5에 대해, 이들의 새김 거동 및 새김 한계를 전술한 바와 같이, 60°C에서 경화를 일으키면서 결정한다. 새김이 관찰되지 않은 최고로 안정한 막 두께를 μm 단위로 새김 한계로서 보고한다. 결과를 표 4에 나타내었다:

표 4:

| 본 발명의 실시예 /비교예 | 축합 생성물 (A) | 각 경우, 요변성제 (B)의 총 중량에 기초한 (A)의 양 [wt%] | 각 경우, 결합제 (C)의 총 중량에 기초한 (B)의 양 [wt%] | 새김 한계 [μm] |
|----------------|------------|--|---------------------------------------|-------------------------|
| CZ5 | - | - | - | 50 |
| CZ4 | - | - | 2.0 | < 500 |
| CZ3 | C1* | 20 | 2.0 | 650 |
| Z8 | K1 | 20 | 2.0 | 850 |
| Z9 | K3 | 20 | 2.0 | 700 |
| Z10 | K4 | 20 | 2.0 | > 1000 |
| Z11 | K13 | 20 | 2.0 | 900 |
| Z12 | K16 | 20 | 2.0 | 750 |
| Z13 | K17 | 20 | 2.0 | 950 |
| Z14 | K24 | 20 | 2.0 | 900 |

* C1: 비교예 C1 으로서, DE 3706860 A1 의 실시예 8 의 화합물이 사용되었다.

[0304]

2.3 결합제 (C)로서 1종 이상의 폴리에스테르계 수지 (불포화 폴리에스테르)를 포함하는 조성물

[0305]

[0306] 결합제 (C)의 제조를 위해, KRF-1100 (CCP사의 표준 글리콜 및 오르토프탈산에 기초한 불포화 폴리에스테르 수지) 100 분획을 1.0 분획의 가속화제 NL 49 P 및 0.5 분획의 BYK-A 555와 함께 도입하고 Dispermat CV (튕날 디스크 2 cm, 1500 rpm)를 이용하여 2분간 혼입시킨다.

[0307]

이어서 3.0 분획의 Aerosil 200를 요변성제 (B)로서 첨가한다. 전체 시스템을 Dispermat CV, 튕날 디스크 4 cm, 8000 rpm에 15분간 분산시킨다.

[0308]

이어서 이 혼합물에 본 발명의 조성물 Z15 내지 Z21의 제조를 위해 축합 생성물 (A)를 첨가하거나 또는 비교 조성물 CZ6 (표 5 참조)의 제조를 위해 DE 37 06 860 A1 (이 문헌의 실시예 8에 개시됨)에 공지된 화합물 C1 을 첨가하되, 각 경우 1분 간 Dispermat CV, 튕날 디스크 2 cm, 1500 rpm을 이용한다. 이에 더해, 대응하는 조성물을 추가 성분들의 첨가 없이 제조한다(비교 조성물 CZ7). 뿐만 아니라, 대응하는 조성물을 추가 성분 첨가 없이 그리고 요변성제 (B)의 첨가 없이 제조한다 (비교 조성물 CZ8).

[0309]

각 조성물 50 g씩에 경화제 (D)로서 0.5 g의 Trigonox 44 B (아세틸아세톤 퍼옥사이드, AKZO Nobel사)를 첨가하고, 조성물을 60초간 균질화시킨다.

[0310]

조성물 Z15 내지 Z21 및 CZ6 내지 CZ8에 대해 이들의 새김 거동 및 새김 한계를 전술한 방법에 따라 60°C에서 경화가 일어나도록 하면서 탐지한다. 새김이 관찰되지 않는 가장 안정하고 두꺼운 필름 두께를 μm 단위로 새김 한계로서 보고한다. 그 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5:

| 본 발명 실시예 / 비교예 | 축합 생성물 (A) | 각 경우, 요변성제 (B)의 총 중량에 기초한 (A)의 양 [wt%] | 각 경우, 결합제 (C)의 총 중량에 기초한 (B)의 양 [wt%] | 새깁 한계 [μm] |
|----------------|------------|--|---------------------------------------|-------------------------|
| CZ8 | - | - | - | 50 |
| CZ7 | - | - | 3.0 | < 500 |
| CZ6 | C1* | 20 | 3.0 | 650 |
| Z15 | K1 | 20 | 3.0 | > 1000 |
| Z16 | K3 | 20 | 3.0 | 850 |
| Z17 | K4 | 20 | 3.0 | > 1000 |
| Z18 | K13 | 20 | 3.0 | 750 |
| Z19 | K16 | 20 | 3.0 | 800 |
| Z20 | K17 | 20 | 3.0 | > 1000 |
| Z21 | K24 | 20 | 3.0 | 850 |

[0311] * C1: 비교예 C1 으로서, DE 3706860 A1 의 실시예 8 의 화합물이 사용되었다.

[0312] **2.4 결합제 (C)로서 1종 이상의 에폭사이드계 수지를 포함하는 조성물**

[0313] 결합제 (C)를 제조하기 위해, 99.5 분획의 액체 에폭시 수지 블렌드 (RIM R 1335: 개질된 비스페놀 A 수지, 분자량 > 700 g/mol, 에폭사이드 값: 5.6 mol/kg, Momentive사)를 0.5 분획의 BYK A-530 (탈기제, BYK-Chemie 사)와 혼합하고 Dispermat CV (튕날 디스크 2 cm, 1500 rpm)를 이용하여 2분간 혼입시킨다.

[0314] 이어서 2.6부의 Aerosil 200 또는 Aerosil 380 (친수성 흡드 실리카, 비표면적 380 m²/g, Evonik사)을 요변성제 (B)로서 첨가한다. 이 혼합물을 Dispermat CV (튕날 디스크 4 cm, 8000 rpm)에 15분간 분산시킨다 (성분 M1).

[0315] 경화제 (D)로서 100 분획의 아민 경화제 블렌드(CeTePox 1393-02H (이소포론디아민, m-자일릴렌디아민, 벤질 알코올, 살리실산, 및 노닐페놀의 혼합물, H 당량 93, CTP GmbH사))를 혼합 용기에 넣는다. 이어서 이 혼합물에 본 발명의 조성물 Z22 내지 Z29의 제조를 위한 축합 생성물 (A)를 첨가하거나 또는 비교 조성물 CZ9 (표 6 참조)의 제조를 위해, DE 37 06 860 A1 (이 문헌의 실시예 8 참조에 개시됨)에 공지된 화합물 C1을 첨가하되, 각 경우에 있어서, Dispermat CV, 튕날 디스크 2 cm, 1500 rpm을 이용하여 2분간 혼입시킨다 (성분 M2). 이에 더해, 추가 성분의 첨가 없이 대응하는 조성물을 제조한다 (비교 조성물 CZ10).

[0316] 성분 M1 100부를 성분 M2 50부와 비히커에서 1분간 완전히 혼합시킨다.

[0317] 조성물 Z22 내지 Z29 및 CZ9 내지 CZ10에 대해, 이들의 새깁 거동 및 새깁 한계를 전술한 바와 같이 결정하되, 경화는 실온에서 일어나도록 한다. 새깁이 관찰되지 않는 최고로 안정한 막 두께를 μm 단위로 새깁 한계로서 보고한다. 결과를 표 6에 나타내었다.

[0318] 조성물 CZ9, CZ10, Z22 및 Z24-Z29는 Aerosil 200을 요변성제 (B)로서 함유하며, 조성물 Z23은 Aerosil 380을 요변성제 (B)로서 함유한다.

표 6:

| 본 발명 실시예 / 비교예 | 축합 생성물 (A) | 각 경우, 요변성제 (B)의 총 중량에 기초한 (A)의 양 [wt%] | 각 경우, 결합제 (C)의 총 중량에 기초한 (B)의 양 [wt%] | 새깁 한계 [μm] |
|----------------|------------|--|---------------------------------------|-------------------------|
| CZ10 | - | - | 2.6 | < 550 |
| CZ9 | C1* | 20 | 2.6 | < 550 |
| Z22 | K1 | 20 | 2.6 | >1000 |
| Z23 | K1 | 20 | 2.6 | >1000 |
| Z24 | K3 | 20 | 2.6 | 900 |
| Z25 | K4 | 20 | 2.6 | > 1000 |
| Z26 | K13 | 20 | 2.6 | 900 |
| Z27 | K16 | 20 | 2.6 | 750 |
| Z28 | K17 | 20 | 2.6 | > 1000 |
| Z29 | K24 | 20 | 2.6 | > 1000 |

* C1: 비교예 C1 으로서, DE 3706860 A1 의 실시예 8 의 화합물이 사용되었다.

2.5 결합제 (C)로서 1종 이상의 에폭사이드계 수지를 포함하는 조성물

결합제 (C)의 제조를 위해, 액체 에폭시 수지 (Epikote 1001: 개질된 비스페놀-A 수지, Momentive사) 64부를 BYK-052 (무실리콘, 폴리머계 소포제, BYK-Chemie) 0.5분획, Bayferrox 130 M (Lanxess사의 적철 산화물 안료) 7.5분획, Blanc Fixe N (Sachtleben사의 황산바륨) 57 분획 및 이소부탄올 21부와 한데 혼합하고, Dispermat CV (툽날 디스크 4 cm, 8500 rpm)을 이용하여 30분간 혼입시킨다.

이어서 요변성제 (B) 1부를 첨가한다. 이 혼합물을 Dispermat CV, 툽날 디스크 4 cm, 8500 rpm을 이용하여 15분간 분산시킨다 (성분 M1). 요변성제 (B)로서 Aerosil 200 또는 Aerosil R972 (디메틸디클로로실란으로 소수성화된 흙드 실리카, Evonik사)를 이용한다 (성분 M1).

경화제 (D)로서 Epikure 550 (아민 경화제 블렌드, Momentive사) 100부를 혼합 용기에 넣는다. 이어서 이 혼합물에 본 발명의 조성물 Z30 내지 Z37의 제조를 위해 축합 생성물 (A)를 첨가하거나, 또는 비교 조성물 CZ11 (표 7 참조)의 제조를 위해 DE 37 06 860 A1 (이 문헌의 실시예 8에 개시됨)에 공지된 화합물 C1을 첨가하되, 각 경우에 있어서, Dispermat CV, 툽날 디스크 2 cm, 1500 rpm으로 2분간 혼입한다 (성분 M2). 또한, 대응하는 조성물을 추가 성분 없이 제조한다 (비교 조성물 CZ12).

성분 M1 100부를 비이커 내에서 성분 M2 33부와 1분간 완전히 혼합한다.

조성물 Z30 내지 Z37 및 CZ11 내지 CZ12에 대해, 실온 경화와 함께 이들의 새깁 거동 및 새깁 한계를 전술한 방법으로 결정한다. 새깁이 관찰되지 않는 최고로 안정한 막 두께를 μm 단위로 보고한다. 결과를 표 7에 나타내었다.

조성물 CZ11, CZ12, Z30, 및 Z32-Z37은 Aerosil 200을 요변성제 (B)로 함유하고, 조성물 Z31은 Aerosil R972를 요변성제 (B)로서 함유한다.

표 7:

| 본 발명 실시예 / 비교예 | 축합 생성물 (A) | 각 경우, 요변성제 (B)의 총 중량에 기초한 (A)의 양 [wt%] | 각 경우, 결합제 (C)의 총 중량에 기초한 (B)의 양 [wt%] | 새깁 한계 [μm] |
|----------------|------------|--|---------------------------------------|-------------------------|
| CZ12 | - | - | 1 | 100 |
| CZ11 | C1* | 66 | 1 | < 550 |
| Z30 | K1 | 66 | 1 | 700 |
| Z31 | K1 | 66 | 1 | > 1000 |
| Z32 | K3 | 66 | 1 | 750 |
| Z33 | K4 | 66 | 1 | 950 |
| Z34 | K13 | 66 | 1 | 650 |
| Z35 | K16 | 66 | 1 | 800 |
| Z36 | K17 | 66 | 1 | 750 |
| Z37 | K24 | 66 | 1 | 600 |

* C1: 비교예 C1 으로서, DE 3706860 A1 의 실시예 8 의 화합물이 사용되었다.

[0327]

[0328]

2.6 결합제 (C)로서 1종 이상의 폴리우레탄계 수지를 포함하는 조성물

[0329]

결합제 (C)로서, Setathone 1150 (분지상 폴리에스테르/폴리에테르 폴리올, OH 수 4.7, Nuplex사) 50 분획을 넣는다. 이어서 Aerosil 200 2.25부를 요변성제 (B)로서 첨가한다. 혼합물을 Dispermat CV (툽날 디스크 4 cm, 8000 rpm)에서 15분간 시스템 내에 분산시킨다.

[0330]

이어서 이 혼합물에 본 발명 조성물 Z38 내지 Z44의 제조를 위해 축합 생성물 (A)를 첨가하거나, 또는 비교 조성물 CZ13 (표 8 참조)의 제조를 위해 DE 37 06 860 A1 (이 문헌의 실시예 8에 개시됨)에 공지된 화합물 C1을 첨가하되, 각 경우 Dispermat CV, 툽날 디스크 2 cm, 1500 rpm으로 1분간 실시한다. 또한, 대응하는 조성물을 추가 성분 첨가 없이 제조한다 (비교 조성물 CZ14).

[0331]

제조된 조성물들을 실온으로 냉각시킨 후, 이렇게 제조된 조성물 50 g을 21.1 g의 경화제 Desmodur VL (디페닐메탄디이소시아네이트에 기초한 방향족 폴리이소시아네이트, 31.5% NCO 함량, Bayer사)과 혼합하고 이 조성물을 60초간 균질화시킨다.

[0332]

조성물 Z38 내지 Z44 및 CZ13 내지 CZ14에 대해, 이들의 새깁 거동과 새깁 한계를, 실온 경화와 함께 전술한 바와 같이 결정한다. 새깁이 관찰되지 않은 최고로 안정한 막 두께를 μm 단위로 보고한다. 결과를 표 8에 나타내었다.

표 8:

| 본 발명 실시예 / 비교예 | 축합 생성물 (A) | 각 경우, 요변성제 (B)의 총 중량에 기초한 (A)의 양 [wt%] | 각 경우, 결합제(C)의 총 중량에 기초한 (B)의 양 [wt%] | 새깁 한계 [μm] |
|----------------|------------|--|--------------------------------------|-------------------------|
| CZ14 | - | - | 4.5 | <550 |
| CZ13 | C1* | 40 | 4.5 | 650 |
| Z38 | K1 | 40 | 4.5 | 850 |
| Z39 | K3 | 40 | 4.5 | 900 |
| Z40 | K4 | 40 | 4.5 | 750 |
| Z41 | K13 | 40 | 4.5 | 850 |
| Z42 | K16 | 40 | 4.5 | 800 |
| Z43 | K17 | 40 | 4.5 | > 1000 |
| Z44 | K24 | 40 | 4.5 | 950 |

* C1: 비교예 C1 으로서, DE 3706860 A1 의 실시예 8 의 화합물이 사용되었다.

[0333]

[0334]

2.7 비교 조성물: 결합제 (C)로서 1종 이상의 에폭사이드계 수지를 포함하는 조성물

[0335]

이 비교 조성물 (CZ15)은 본 발명의 축합 생성물 (A)는 포함하지만, 요변성제 (B)는 포함하지 않는다 (본 발명이 아님).

[0336]

결합제 (C)를 제조하기 위해, 액체 에폭시 수지 블렌드 (RIM R 1335: 개질된 비스페놀 A 수지, 분자량 > 700 g/mol, 에폭사이드 값: 5.6 mol/kg, Momentive사) 99.5부를 BYK A-530 (탈기제, BYK-Chemie사) 0.5부와 혼합하고 Dispermat CV (튕날 디스크 2 cm, 1500 rpm)를 이용하여 2분간 혼입한다 (성분 M1).

[0337]

경화제 (D)로서 아민 경화제 블렌드 (CeTePox 1393-02H (이소포론디아민, m-자일릴렌디아민, 벤질 알코올, 살리실산, 및 노닐페놀의 혼합물, H 당량 93, CTP GmbH사)) 100 분획을 혼합 용기에 도입한다. 이어서 이 혼합물에 축합 생성물 (A)로서 화합물 K5 (0.2 분획)을 첨가하되, Dispermat CV, 튕날 디스크 2 cm, 1500 rpm에서 2분간 실시한다 (성분 M2).

[0338]

뿐만 아니라, K5 첨가 없이, 즉, (A)와 (B) 어느 것도 함유하지 않는 비교 조성물인 추가의 대응하는 비교 조성물(CZ16)을 제조한다.

[0339]

성분 M1 100부를 각각의 경우 비이커에서 성분 M2 50부와 1분간 완전히 혼합시킨다. 이 물질을 적용하여 새깁 거동을 알아본다.

[0340]

두 가지 조성물 CZ15 및 CZ16 양자 모두에 대해 확인된 새깁 한계는 각각의 경우 < 550 μm 이다. 이들 비교 조성물들의 요변성 특성은 아무런 차이가 없는 것으로 관찰된다. 결과를 표 9에 나타내었다.

표 9:

| 비교예 | 축합 생성물 (A) | 요변성제 (B) | 새깁 한계 [μm] |
|------|------------|----------|-------------------------|
| CZ15 | K5 | - | < 550 |
| CZ16 | - | - | < 550 |

[0341]