



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월18일

(11) 등록번호 10-2400084

(24) 등록일자 2022년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 283/01 (2006.01) *C08F 290/00* (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01) *C08G 65/333* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 283/01 (2013.01)
C08F 290/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7018808
(22) 출원일자(국제) 2015년11월13일
심사청구일자 2020년11월09일
(85) 번역문제출일자 2017년07월06일
(65) 공개번호 10-2017-0092681
(43) 공개일자 2017년08월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/060495
(87) 국제공개번호 WO 2016/094026
국제공개일자 2016년06월16일
(30) 우선권주장
62/089,437 2014년12월09일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP00451258 A1
EP01648970 A1
EP02093254 A1

(73) 특허권자
루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드
미국 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911 (우:44141-3247)
(72) 발명자
컬베크, 엘리엇
영국 엠9 8제트에스 버클리 그레이터 맨체스터 헥사곤 타워 피.오.박스 42 루브리졸 엘티디
셋퍼드, 던
영국 엠9 8제트에스 버클리 그레이터 맨체스터 헥사곤 타워 피.오.박스 42 루브리졸 엘티디
선덜랜드, 패트릭 제이.
영국 엠9 8제트에스 버클리 그레이터 맨체스터 헥사곤 타워 피.오.박스 42 루브리졸 엘티디
(74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 불포화 열경화성 폴리에스테르 조성물 중 저프로파일 첨가제의 상 분리를 방지하기 위한 첨가제

(57) 요약

본 발명은 몰딩 조성물의 저프로파일(low profile) 첨가제 및 나머지 성분들 간의 상 분리를 막기 위한 첨가제로서, 상기 나머지 성분은 적어도 불포화 수지 및 불포화 모노머를 포함하는 첨가제에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 65/2606 (2013.01)
C08G 65/2609 (2013.01)
C08G 65/2612 (2013.01)
C08G 65/33303 (2013.01)
C08G 65/33306 (2013.01)
C08G 65/3331 (2013.01)
C08G 65/33313 (2013.01)
C08G 65/33368 (2013.01)
C08G 65/33372 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

불포화 수지 몰딩 조성물로서,

상 분리를 방지하기 위한 첨가제,

50,000g/몰 초과와 수평균 분자량을 갖고 상기 조성물에 분산 상(dispersed phase)으로서 존재하는 것으로서 특징되는, 저프로파일(low profile)을 위한 부가 중합 폴리머(D),

라디칼 공중합가능한 불포화 수지, 및

중합가능한 불포화 모노머를 포함하고,

상기 상 분리를 방지하기 위한 첨가제는 하기 화학식의 작용성화된 폴리에테르와, 분자 당 적어도 3개의 1차 및/또는 2차 아민 기 및 100 내지 100,000g/몰의 수평균 분자량을 갖는 아민계 다염기성 종(aminic polybasic species)의 반응 생성물을 포함하고, 하기 화학식 $R_1-(OC_6H_4)_x-(OCH_2CH_2)_y-W-\Phi-COOH$:아민계 다염기성 종의 중량 비가 10:1 내지 60:1인 조성물:



상기 식에서,

R_1 은 사이클릭, 분지형, 또는 비분지형 알킬; 아릴; 알킬아릴 또는 아릴알킬일 수 있는 C_1-C_{36} 하이드로카빌 기이고,

δ 은 3 및/또는 4이고,

x 는 10-60이고,

y 는 0-10이고,

$-(OC_6H_4)_x$ 및 $-(OCH_2CH_2)_y$ 반복 단위는 임의의 순서로 존재할 수 있으며, y 는 x 보다 작아야 하고,

W 는 임의로 1-4개의 탄소 원자의 하이드로카빌렌을 포함할 수 있는, 에스테르, 이미드, 또는 아미드 연결기이고,

Φ 는 6-10개의 탄소 원자의 아릴렌 기이고, 상기 아릴렌 기는 임의로 1-4개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 알킬쇄, 할라이드, 및/또는 $-NO_2$ 를 포함할 수 있는 치환체(들)를 가질 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 $R_1-(OC_6H_4)_x-(OCH_2CH_2)_y-W-\Phi-COOH$ 대 상기 아민계 다염기성 종의 중량 비가 15:1 내지 50:1인, 불포화 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 아민계 다염기성 종이 140 내지 75,000g/몰의 수평균 분자량을 갖는, 불포화 수지 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, x 가 10 내지 40인, 불포화 수지 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, W 가 에스테르 연결을 포함하는, 불포화 수지 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, W가 이미드 연결을 포함하는, 불포화 수지 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 아민계 다염기성 종이 140 내지 20,000g/몰의 수평균 분자량을 갖는, 불포화 수지 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 라디칼 공중합가능한 불포화 수지가 불포화 폴리에스테르 또는 비닐 에스테르 수지인, 불포화 수지 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 저프로파일 첨가제가 스티렌 호모폴리머 또는 스티렌 모노머로부터 유도된 반복 단위를 적어도 33 wt.% 갖는 코폴리머인, 불포화 수지 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 아민계 다염기성 종이 폴리에틸렌이민인, 불포화 수지 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 라디칼 공중합가능한 불포화 수지:중합가능한 불포화 모노머의 중량비가 30-90:10-70인, 불포화 수지 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 조성물이, 상기 불포화 수지 몰딩 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 적어도 3 wt.%의 톱드(chopped), 직조(woven) 또는 권선형 섬유(wound fiber)를 추가로 포함하는, 불포화 수지 조성물.

청구항 13

제1항 또는 제2항의 불포화 수지 조성물을 포함하는 몰딩된 물품으로서, 몰딩, 상기 불포화 모노머의 중합 및 상기 불포화 수지의 가교 후의 몰딩된 물품.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상 분리를 방지하기 위한 상기 첨가제의 양이 불포화 수지 및 불포화 모노머의 총량 100 중량부를 기준으로 하여 0.5 내지 5 중량부의 범위 내인, 불포화 수지 조성물.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 $R_1-(OC_6H_4)_x-(OCH_2CH_2)_y-W-\Phi-COOH$ 의 작용성화된 폴리에테르와 아민계 다염기성 종의 반응 생성물인 상 분리를 방지하기 위한 상기 첨가제가 모노 또는 폴리카복실산; 무기 산; 인 및 폴리옥소메탈레이트 함유 산; 및 인 및 폴리옥소메탈레이트 함유 강산의 군으로부터 선택된 산 종들과의 염화 반응(salification reaction)에 의해 추가로 작용성화되는 하나 이상의 미반응된 아미노 기를 포함하는, 불포화 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 반응성 모노머 내 불포화 폴리에스테르의 용액으로부터 저프로파일(low profile) 첨가제의 상 분리를 방지하기 위한 방법 및 첨가제에 관한 것이다. 전형적으로, 저프로파일 첨가제는 반응성 모노머(들)에 분산된 폴리머 종이다. 본 발명의 첨가제는 아민계 다염기성 종(aminic polybasic species)과 하나의 미반응된 카복실

산을 함유하는 아릴기로 작용성화된 폴리에스테르의 반응 생성물이다.

배경 기술

- [0002] US 2005/0120911는 카복실산 기를 갖는 방향족 기로 작용성화된 폴리에테르를 교시하고 있다. 이 문헌의 상기 분자가 분산제로서 사용된다.
- [0003] US 2005/277745 A1은 내충격성, 저수축성 강화 몰딩 조성물에 대해 논의하고 있다.
- [0004] US 6,815,499는 상용화제, 라디칼 공중합가능한 불포화된 수지 조성물, 몰딩 물질 및 몰딩된 물품(molded article)에 대해 논의하고 있다.
- [0005] 불포화된 모노머로 가교되고, 임의로 섬유 또는 미립자로 보강된 불포화된 수지 몰딩 조성물로부터 저프로파일 첨가제의 상 분리를 방지하기 위해 추가의 첨가제가 개발될 수 있다면 바람직할 것이다.

발명의 내용

- [0006] 발명의 요약
- [0007] 첨가제는 단일-친핵성 폴리에테르아민 및/또는 폴리에테르 알코올을 다중-카복실 방향족 산, 이의 무수물, 에스테르 또는 산 클로라이드 유도체와 반응시켜 모노-카복실산 폴리에테르 성분을 형성시킨 후, 상기 모노-카복실산 작용성화된 폴리에테르 성분을 다중 아민 성분, 예컨대 다중 아민 폴리머, 예컨대 PEI와 반응시킴으로써 제조되었다. 단일-친핵성 폴리에테르아민 및/또는 폴리에테르 알코올 및 다중-카복실 방향족 종의 하나 또는 두 개의 산기 간의 반응은 폴리에테르와 아릴 기 간에 에스테르, 아마이드 또는 이미드 결합을 형성한다. 요망하게는, 다중 카복실 방향족 산의 아릴 기는 고리에 직접 부착되거나 1, 2, 또는 3개의 탄소 원자의 스페이서 기(spacer group)를 통해 부착되는 2 내지 3개의 카복실산 기를 갖는다. 임의로, 아릴 기는 C_{1-4} 알킬 기, 할라이드 기(들) 및 NO_2 기(들)로 추가로 치환될 수 있다. 폴리에테르는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드를 포함할 수 있지만, 바람직하게는 에틸렌 옥사이드보다 프로필렌 및 부틸렌 옥사이드의 더 많은 결합된 반복 단위를 갖는다.
- [0008] 이 첨가제는 비수성 불포화 수지 및 혼합된 SMC 수지 포물레이션과 같은 불포화 모노머 매질 중에서 우수한 분리억제 성질을 갖는 것으로 나타났다. 이들은 임의로 불포화 모노머 중의 부가 중합된 열가소성 수지 또는 엘라스토머의 분산물로부터 선택된 저프로파일 첨가제, 예컨대 스티렌 모노머 중에 분산된 고 MW 폴리스티렌 또는 폴리올레핀 수지의 제2 상으로부터 불포화 모노머로 용해되거나 팽윤된 불포화 수지 상(phase)의 상 분리를 방지한다.
- [0009] 저프로파일 첨가제는 이들이 SMC 및 BMC와 같은 불포화 모노머의 중합을 통해 가교된 불포화 수지로부터의 몰딩된 물품의 수축 관련 변형, 표면 불균일도(surface unevenness) 및 잔여 제조 응력을 최소화하기 때문에 바람직하다. 저프로파일 첨가제는 보다 정밀한 치수, 보다 작은 잔류 응력, 및 보다 낮은 표면 불균일도를 가능하게 하여 몰딩된 불포화 폴리에스테르가 정밀한 치수 공차(close dimensional tolerances) 및 매끄러운 표면 품질을 요하는 그 밖의 기술과 경쟁할 수 있게 한다. 그러나, 저프로파일 첨가제는 몰딩 동안 불포화 수지 및 불포화 모노머 전체에 걸쳐 나노미터 또는 마이크로미터 크기의 상으로서 균일하게 분산되는 경우에만 효과적으로 기능한다. 잘 분산된 저프로파일 첨가제를 지닌 몰딩 수지가 제조되고, 실제 몰딩 전 수시간 또는 수일 동안 저장될 수 있고/거나 몰딩 장비가 이용가능하지 않거나 몰딩 전에 부품을 수리해야 할 필요가 있는 경우 수시간 또는 수일 보유될 수 있도록 수시간 또는 수일 동안 상 이동(phase migration)에 대해 몰딩 수지 중에 저프로파일 첨가제 분산물을 안정화시키는 것이 바람직할 것이다.
- [0010] 저프로파일 첨가제를 사용하는 충전제 및 섬유 보강된 몰딩 조성물은 저프로파일 첨가제 상이 실제 몰딩 및 경화 전에 불포화 수지 상으로부터 상 분리시키려는 경우 문제가 된다. 섬유 및 충전제의 물리적 무결성 또는 치수는, 배향된 섬유 또는 충전제가 존재할 경우 상 분리된 저프로파일 첨가제의 불포화 수지 상으로의 재혼합을 방지할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 발명의 상세한 설명
- [0012] 본 발명은 불포화 모노머에 분산된 불포화 수지, 저프로파일 첨가제, 불포화 수지 및 불포화 모노머에 대한 경

화제, 불포화 수지로부터 저프로파일 첨가제의 상 분리를 방지하기 위한 첨가제 및 몰딩 또는 특정 최종 용도를 용이하게 하는 조성물을 위한 다양한 선택적인 첨가제의 조성물을 제공한다.

- [0013] 단순화를 위해, 본 발명자들은 이들 첨가제가 불포화 모노머와 가교되고, 몰딩 조성물로서 사용되는 불포화 수지의 핸드 레이업 몰딩(hand lay-up molding), 다이 몰딩(die molding), 필라멘트 와인딩(filament winding), 인젝션 몰딩(injection molding) 및 그 밖의 기타 몰딩 작업에서 동등하게 기능한다는 이해와 함께 SMC(시트 몰딩 컴파운드(sheet molding compound))에서의 저프로파일 첨가제의 기능을 설명할 것이다.
- [0014] 저프로파일 첨가제(low profile additive: LPA)는 시트 몰딩 컴파운드(sheet molding compound: SMC) 수지 포물레이션의 일부로서 사용되며, 이의 역할은 몰딩되는 경우 불포화 폴리에스테르 수지(UPE)가 수축되는 것을 최소화하는 것이다. 이와 같이, LPA는 수지 혼합물(주로 UPE 수지)의 다른 성분과 배합되고, 이어서 SMC의 시트를 생성하는데 사용된다. 그러나, SMC 시트를 제공하는 과정은 시간이 걸릴 수 있고, 종종 수지 혼합물이 배합된 후 혼합물이 전부 사용될 수 있기 전에 방지되게 남겨진다는 것을 의미한다. 이것은, LPA와 UPE의 배합된 혼합물이 안정한 배합물이 아니고 시간 경과에 따라 분리되기 시작하기 때문에(이는 비교 실시예 데이터에서 보여지는 바와 같이 배합 후 30분 만에 신속히 될 수 있음), 잠재적인 상 분리 문제가 발생하는 경우이다.
- [0015] 이와 같이, 분리방지 첨가제는 LPA 및 UPE 수지가 분리되지 않도록 하는 것이 바람직하며, 그러한 분리가 길어질수록 더 잘 방지될 수 있는 것으로 이해해야 한다. 이것이 SMC 제조업자에게 보다 긴 잠재 처리 시간 윈도우(potential processing time window) 및 융통성을 제공함에 따라, 예를 들어, 제조업자들은 보다 큰 배치 크기(batch size)로 수지 혼합물을 배합할 수 있고, 이에 따라 비용을 감소시킬 수 있다.
- [0016] 이 문서에서 개략적으로 기술되는 생성물/들은 특히 LPA 수지가 스티렌 모노머 중에 분산된 폴리스티렌인 경우, 불포화 모노머 중의 LPA와 불포화 수지의 혼합물에 대한 효과적인 분리방지 첨가제로서 작용한다.
- [0017] 상 분리를 방지하기 위한 첨가제는 작용성화된 폴리에테르와 아민계 다염기성 종의 반응 생성물이다. 작용성화된 폴리에테르는 하기 식에 의해 정의될 수 있다:
- [0018] $R_1-(OC_6H_5)_x-(OCH_2CH_2)_y-W-\Phi-COOH$
- [0019] 상기 식에서,
- [0020] R_1 은 C_1-C_{36} 하이드로카빌 기, 요망하게는 사이클릭, 분지형, 또는 비분지형 알킬; 아릴; 알킬아릴 또는 아릴알킬일 수 있는 C_1-C_{18} 이고,
- [0021] δ 은 3 및/또는 4이고,
- [0022] x 는 10-60, 특히 10-40이고,
- [0023] y 는 0-10, 특히 0이고,
- [0024] $-(OC_2H_4)$ 및 $-(OC_6H_5)$ 반복 단위는 어떠한 순서, 예컨대 무작위 또는 블록으로 존재할 수 있으며, y 는 x 보다 작아야 하고,
- [0025] W 는 임의로 1-4개의 탄소 원자, 특히 1개의 탄소 원자의 하이드로카빌렌을 포함할 수 있는, 에스테르, 이미드, 또는 임의로 아미드 연결기(linking group)이고,
- [0026] Φ 는 6-10개, 특히 6개의 탄소 원자의 아릴 기이고, 상기 아릴 기는 임의로 1-4개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 알킬쇄, 할라이드, 및/또는 $-NO_2$ 를 포함할 수 있는 치환체(들)(나프탈렌의 경우 5 또는 6개 이하 또는 벤젠의 경우 4개 이하)을 가질 수 있다.
- [0027] 화학식 $R_1-(OC_6H_5)_x-(OCH_2CH_2)_y-W-\Phi-COOH$ 에 의해 정의된 작용성화된 폴리에테르는 폴리에테르아민 및/또는 폴리에테르알코올과 다중 카복실산, 예컨대 1,2,4-벤젠트리카복실산 무수물 또는 호모프탈산의 반응에 의해 제조될 수 있다.
- [0028] 폴리에테르아민을 제조하는 가장 쉬운 방법이 본 명세서의 실시예에 예시된다. 아미노 작용성화된 폴리(알킬렌 옥사이드)는 또한 상표명 Surfonomines™ 또는 Jeffamines™으로 Huntsman과 같은 회사로부터 상업적으로 입수 가능하다. Surfonomine™ 아민의 특정 예는 B100 및 B200이다.
- [0029] 폴리에테르 알코올은 폴리알킬렌옥사이드 모노알킬 에테르 또는 모노알크아릴 에테르 알코올일 수 있다. 이러

한 유형의 모노알코올 화합물은 Aldrich로부터의 다양한 분자량의 폴리프로필렌글리콜 모노부틸 에테르 또는 Dow로부터의 상표명 Synalox™ 또는 Clariant로부터의 상표명 Polyglykol™과 같이 상업적으로 입수가 가능하다. Synalox™의 특정 예는 100-D20, 100-40B, 100-50B, 100-D95 및 100-150B이다. Polyglykol™의 특정 예는 B01/20, B01/40, B01/80, B01/120 및 B01/240이다. 폴리프로필렌글리콜 모노이소트리테실에테르 에테르는 Clariant로부터 상표명 Polyglykol™로 입수가 가능하며, 특정 예는 T01/35이다.

- [0030] 아민계 다염기성 종은 폴리아민, 예컨대 지방족 아민, 폴리(비닐아민), 알킬렌폴리아민, 또는 폴리알릴아민 또는 폴리(C₂₋₆-알킬렌아민)일 수 있고, 일 바람직한 구체예에서 폴리에틸렌아민이다. 폴리아민 또는 폴리알킬렌아민은 선형 또는 분지형일 수 있다. 폴리아민 또는 폴리알킬렌아민은 100-100,000g/몰; 보다 요망하게는 140 내지 75,000; 또는 바람직하게는 140 내지 20,000의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 지방족 폴리아민은 질소 원자당 2 내지 6개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 등, 스틸 보텀스(still bottoms), 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 요망하게는, 아민 다염기성 종은 분자당 전체 적어도 3개의 일차 및/또는 이차 아민 기 및 보다 요망하게는 적어도 4개의 일차 및/또는 이차 아민 기를 갖는다.
- [0031] 작용성화된 폴리에테르 대 아민계 다염기성 종의 중량비는 10:1 내지 60:1, 보다 요망하게는 15:1 내지 50:1이다.
- [0032] 산 작용성화된 폴리에테르 및 아민계 다염기성 종은 함께 반응하여 산 작용성화된 폴리에테르의 -CO₂H가 다염기성 종의 아민 기와 반응함으로써 이온성 염 결합 및/또는 공유 결합 또는 이온성 염 결합과 공유 결합의 혼합물, 특히 이온성 염 결합을 제공한다.
- [0033] 모노-친핵성 폴리에테르아민 및/또는 폴리에테르 알코올은 임의로 산 촉매(예컨대 오르쏘-인산)의 존재 하에 100℃ 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 120 및 180℃의 온도에서, 불활성 대기 하에 6 내지 24시간 동안 방향족 다중-카복실산과 반응하여 화학식 R₁-(OC₆H₄)_x-(OCH₂CH₂)_y-W-Φ-COOH에 의해 정의된 작용성화된 폴리에테르를 제공한다.
- [0034] 산 작용성화된 폴리에테르 및 다염기성 종은 90℃ 내지 140℃, 바람직하게는 90℃ 내지 120℃의 온도에서 불활성 대기(예컨대 질소) 하에 2 내지 8시간 동안 함께 반응한다.
- [0035] 일 구체예에서, 아민계 다염기성 종의 어떠한 잔류하는 미반응된 질소 원자는 그 밖의 친전자체와 반응하여 약간 상이한 성질을 제공할 수 있다. 일 구체예에서, 산 작용성화된 폴리에테르와 다염기성 종의 반응으로부터의 반응 생성물은 이들의 성질 및 적용 성능을 특정 요건에 맞도록 추가로 작용성화될 수 있다. 하기 개질화 반응은 필요에 따라 결합하여 산 개질된 폴리에테르와 다염기성 부가 화합물의 다중 반응 생성물을 제공할 수 있다. 둘 이상의 개질화 반응이 연속해서 수행되어야 하는 경우, 분자의 하나 이상의 후속 반응에 반응성인 충분한 잔류 아민성 기가 이용가능하도록 보장되어야 한다.
- [0036] 언급된 개질화는 본 발명의 유리한 구체예이며, 하기에 의해 실현될 수 있다:
- [0037] a) 아민계 다염기성 종의 하나 이상의 잔류하는 유리 아미노 기와 이소시아네이트, 락톤, 무수물, 에폭사이드, 사이클릭 카보네이트, 또는 (메트)아크릴레이트의 반응;
- [0038] b) 아민계 다염기성 종의 하나 이상의 잔류하는 유리 아미노 기의, 모노 또는 폴리카복실산, 무기 산(mineral acid), 인 및 폴리옥소메탈레이트 함유 산 또는 강산과의 염화(salification) 및/또는 반응;
- [0039] c) 아민계 다염기성 종의 하나 이상의 잔류하는 유리 아미노 기의 질소 산화물로의 산화;
- [0040] d) 아민계 다염기성 종의 하나 이상의 잔류하는 유리 아미노 기의 4차화(quaternization); 또는
- [0041] e) 아민계 다염기성 종의 하나 이상의 잔류하는 유리 아미노 기와 MW 150 - 3000의 하나 이상의 모노 아미노-반응성 기 중결된 폴리머(들)의 반응.
- [0042] 어떠한 잔류하는 아미노 기의 개질화는 당업자에게 알려져 있는 방식으로 일어날 수 있다. 예를 들어, 아미노 질소 원자의 염화 및 4차화는 무기 산, 강산, 알킬 설페이트, 알킬 또는 아르알킬 할라이드, 할로카복실산 에스테르, 알킬 옥살레이트 또는 에폭사이드를 사용하여 달성될 수 있다. 4차화는 예를 들어, 아미노 기가 바인더 시스템(binder system)과 반응하고, 이에 안료 페이스트가 혼입되어, 응집을 야기하는 경우에 바람직하다. 이러한 목적에 적합한 시약은 염산, 아세트산, 황산, 알킬 설폰산, 알킬 하이드로젠 설페이트 또는 아릴 설폰산을 포함한다. 4차화제는 산, 및 프로판(또는 부탄) 설통(sultone)의 존재 하의 디메틸 설페이트, 벤질 클로라이

드, 메틸 할라이드, 에컨대 염소, 브롬 및 아이오딘, 디메틸 옥살레이트, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 스티렌 옥사이드를 포함한다.

[0043] 아민계 다염기성 종의 하나 이상의 잔류하는 유리 아미노 기의 모노 또는 폴리카복실산 또는 인 함유 산으로의 염화 및/또는 반응은 JP 9 157 374, US 2010/0017973 및 US2013/0126804에 기술되어 있다. 적합한 모노 카복실산의 특정 예는 임의로 치환된 C_{1-50} 지방족 모노카복실산, 에컨대 아세트산, 프로피온산, 카프로산, 카프릴산, 2-에틸헥산산, 노난산, 데칸산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 스테아르산, 아라키드산, 에루스산, 베헨산, 메톡시아세트산, 천연발생 소스(naturally occurring source)로부터의 오일, 에컨대 해바라기유, 유채유, 피마자유 및 올리브유로부터 유래된 지방산의 혼합물, 상표명 Isocarb™(Sasol로부터)로 입수가 가능한 분지형 알킬 카복실산, Baker Hughes로부터 상업적으로 입수가능한 선형 C_{25-50} 합성 1차 산인 Unacid™ 산 및 방향족 카복실산, 에컨대 벤조산, 살리실산 및 나프토산을 포함한다. 적합한 폴리카복실산의 특정 예는 석신산, 말론산, 아디프산, 세바스산, 말산, 푸마르산, 시트르산 및 타르타르산을 포함한다. 적합한 인 함유 산의 특정 예는 인산 및 아인산(phosphorous acid)을 포함한다. 적합한 폴리옥소메탈레이트 함유 산의 특정 예는 포스포몰리브덴산(phosphomolybdic acid), 포스포텅스텐산(phosphotungstic acid) 및 실리코몰리브덴산(silicomolybdic acid)을 포함한다.

[0044] 아민계 다염기성 종의 하나 이상의 잔류하는 유리 아미노 기와 무수물의 반응은 US 6 878 799 및 7 767 750에 기술되어 있다. 적합한 무수물의 특정 예는 말레산 무수물, 석신산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, C_{1-20} 알케닐 및 알킬 석신산 무수물을 포함한다.

[0045] 아민계 다염기성 종의 하나 이상의 잔류하는 유리 아미노 기와 에폭사이드의 반응은 JP 4 031 471에 기술되어 있다. 적합한 에폭사이드의 특정 예는 스티렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드를 포함한다.

[0046] 아민계 다염기성 종의 하나 이상의 잔류하는 유리 아미노 기의 반응은 카복실산, 설펡산, 황산, 포스폰산, 인산, 이소시아네이트, 에폭사이드, (메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시 또는 사이클로카보네이트 종결된 폴리머로 일어날 수 있다. 반응 생성물은 아미드 및/또는 설펡산, 황산, 포스폰산 및 인산 종결된 폴리머가 사용되고, 공유 결합이, 아미노 기의 NH 작용성과, i) 이소시아네이트 종결된 폴리머간에 형성되어 우레아를 형성시키고, ii) 에폭사이드 종결된 폴리머 간에 형성되어 에폭시 기를 개환시킴으로써 아미노 알코올을 형성시키고, iii) (메트)아크릴레이트 종결된 폴리머 간에 이중 결합에 걸쳐 마이클 부가반응(Michael addition)을 통해 형성되는 염인, 카복실산 종결된 폴리머가 사용되는 경우의 상응하는 염의 형태로 존재할 수 있다. 이들 모노-반응성 종결된 폴리머는 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리에테르/폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에스테르아미드, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 및 이들의 혼합물을 기반으로 할 수 있다. 특히 유용한 모노-반응성 폴리머가 여러 특허에 기술되어 있다.

[0047] 카복실산 종결된 폴리에스테르, 폴리에스테르아미드 및 폴리아미드 폴리머의 적합한 예는 US 4 224 212, 4 861 380, 5 700 395, 5 760 257, 6 197 877, 8 202 935, JP 4 866 255, JP 8 010 601, JP 9 157 361, WO 2006/113258 및 WO 2007/039605에 기술되어 있으며, 여기서

[0048] a) 폴리에스테르는

[0049] - 임의로 카복실산 또는 에스테르 작용성을 함유하는 개시제 분자의 존재 하에서의 하나 이상의 하이드록시카복실산 및/또는 락톤의 중합으로부터 유도되거나;

[0050] 임의로 카복실산 또는 에스테르 작용성을 함유하는 개시제 분자의 존재 하에서의 하나 이상의 디올과 하나 이상의 이염기성 산/무수물의 중합으로부터 유도되고;

[0051] b) 폴리에스테르아미드는

[0052] - 임의로 카복실산 또는 에스테르 작용성을 함유하는 개시제 분자의 존재 하에서의 하나 이상의 하이드록시카복실산 및/또는 락톤과 하나 이상의 아미노카복실산 및/또는 락탐의 중합으로부터 유도되고;

[0053] c) 폴리아미드는

[0054] - 임의로 카복실산 또는 에스테르 작용성을 함유하는 개시제 분자의 존재 하에서의 하나 이상의 아미노카복실산 및/또는 락탐의 중합으로부터 유도되거나;

[0055] 임의로 카복실산 또는 에스테르 작용성을 함유하는 개시제 분자의 존재 하에서의 하나 이상의 디아민과 하나 이

상의 이염기성 산/무수물의 중합으로부터 유도된다.

- [0056] 적합한 하이드록시카복실산 및 락톤의 특정 예는 리시놀레산, 12-하이드록시스테아르산, 6-하이드록시 카프로산, 5-하이드록시 발레르산, 12-하이드록시 도데칸산, 5-하이드록시 도데칸산, 5-하이드록시 데칸산, 4-하이드록시 데칸산, 10-하이드록시 운데칸산, 락트산, 글리콜산, β -프로피오락톤, β -부티로락톤, 임의로 C_{1-6} -알킬 치환된 ϵ -카프로락톤 및 임의로 C_{1-6} -알킬 치환된 δ -발레로락톤, 예컨대 ϵ -카프로락톤 및 7-메틸-, 3-메틸-, 5-메틸-, 6-메틸-, 4-메틸-, 5-테트라-부틸-, 4,4,6-트리메틸- 및 4,6,6-트리메틸- ϵ -카프로락톤, δ -발레로락톤, β -메틸- δ -발레로락톤 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0057] 적합한 디올의 특정 예는 알킬렌 글리콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄 디올, 1,6-헥산디올, 에테르 연결을 갖는 디올, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 및 트리에틸렌 글리콜을 포함한다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜의 예는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 1000 미만의 MW를 갖는, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜의 혼합된 블록 및 랜덤 코폴리머(BASF로부터의 Pluronic™ 및 Reverse Pluronic™)를 포함한다.
- [0058] 적합한 이염기성 산 및 무수물의 특정 예는 말레산 무수물, 석신산 무수물, 글루타르산 무수물, 푸마르산, 말론 산, 아디프산, 세바스산, 프탈산 무수물, 및 사이클로헥산 디카복실산 무수물을 포함한다.
- [0059] 적합한 아미노카복실산의 특정 예는 사르코신(sarcosine), 베타-알라닌, 4-아미노부티르산, 6-아미노카프로산 및 11-아미노운데칸산을 포함한다.
- [0060] 적합한 락탐의 특정 예는 라우로락탐 및 카프로락탐을 포함한다.
- [0061] 적합한 디아민의 특정 예는 알킬렌 디아민, 예컨대 1,2-프로필렌디아민, 1,3-프로필렌 디아민, 이성질체 부틸렌 디아민, 펜탄디아민, 헥산디아민, 헵탄디아민, 1,12-디아미노도데칸, 디아미노사이클로헥산, 및 에테르 연결을 갖는 디아민, 예컨대 1,2-비스(2-아미노에톡시)에탄을 포함한다. 적합한 폴리에테르디아민의 예는 Huntsman로부터 상업적으로 입수가능한 Jeffamine™ 디아민, 예컨대 D230, D400, ED600를 포함한다.
- [0062] 카복실산 또는 에스테르 기를 함유하는 적합한 개시제 분자의 예는 상기 기술된 바와 같은 임의로 치환된 C_{1-50} 지방족 모노카복실산 및 이들의 메틸 또는 에틸 에스테르를 포함한다.
- [0063] 포스페이트, 설페이트 및 설포네이트 종결된 폴리에스테르 폴리머의 적합한 예는 US 4 861 380 및 6 197 877에 기술되어 있으며, 여기서 폴리에스테르는 하이드록실 또는 아미노 작용성을 함유하는 개시제 분자를 사용하여 상기 기술된 바와 같은 하이드록시카복실산 및/또는 락톤의 중합으로부터 유도된다. 하이드록실 작용성을 함유하는 적합한 개시제 분자의 특정 예는 임의로 치환된 C_{1-50} 하이드로카빌렌 기를 갖는 알코올, 예컨대, 메탄올, 에탄올, 프로판-1-올, 프로판-2-올, 부탄올, 이소부탄올, 네오펜틸 알코올, 헥산올, 옥탄-1-올, 2-에틸헥산올, 데칸올, 도데칸올, 올레일 알코올, 스테아릴 알코올, 베헤닐 알코올, 사이클로헥산올, 벤질 알코올, 페놀, 옥틸 페놀, 노닐페놀, 페닐에탄올, 불소화 알코올, 예컨대 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로-1-데칸올, 상표명 Isofol™(Sasol로부터)으로 입수가능한 C_{8-36} 분지형 알코올, Baker Hughes로부터 상업적으로 입수가능한 선형 C_{25-50} 합성 일차 알코올인 Unilin™ 알코올을 포함한다. 아미노 작용성을 함유하는 적합한 개시제 분자의 특정 예는 아민, 예컨대 부틸아민, 도데실아민, 스테아릴아민을 포함한다.
- [0064] (메트)아크릴레이트 종결된 폴리에스테르, 폴리에스테르아미드 및 폴리아미드 폴리머의 적합한 예는 EP 713 894, JP 3 488 001, JP2010222522 및 US 8 202 935에 기술되어 있으며, 여기서 폴리에스테르는
- [0065] i) 직접적으로 개시제 분자, 예컨대 2-하이드록시에틸아크릴레이트;
- [0066] ii) 하이드록실 작용성을 함유하는 개시제 분자, 이후 (메트)아크릴레이트 에스테르와의 에스테르교환 반응;
- [0067] iii) 상기 기술된 바와 같은 카복실산 또는 에스테르 작용성을 함유하는 개시제 분자, 이후 2-하이드록시에틸아크릴레이트와 같은 하이드록실 작용성을 함유하거나 글리시딜 메타크릴레이트와 같은 에폭시 작용성을 함유하는 (메트)아크릴레이트 에스테르와의 반응
- [0068] 을 사용하여 상기 기술된 바와 같은 하이드록시카복실산 및/또는 락톤의 중합으로부터 유도된다.
- [0069] 포스페이트, 설페이트 및 설포네이트 종결된 폴리에테르, 폴리에테르/폴리에스테르, 폴리에테르/폴리우레탄 및 폴리에테르/폴리에스테르/폴리우레탄 폴리머의 적합한 예는 US 5 130 463, 5 151 218, 6 111 054, 6 310 123, 7 595 416 및 8 202 935에 기술되어 있으며, 여기서 폴리에테르는 상기 기술된 바와 같은 하이드록실 또는 아미

노 작용성을 함유하는 개시제 분자를 사용하여 알킬렌 및 알크아릴렌 옥사이드, 예컨대 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 및 스티렌 옥사이드의 중합으로부터 유도된다. 이들 폴리에테르 모노 알코올은 상기 기술된 바와 같은 하나 이상의 하이드록시카복실산 또는 락톤과, 또는 상기 기술된 바와 같은 디올 및 이산과 추가로 반응하여 알코올 기를 함유하는 폴리에테르 폴리에스테르 폴리머를 제공할 수 있으며, 이는 이후 US 5 130 463에서 기술된 바와 같이 포스페이티브화될 수 있다. 폴리에테르 모노 알코올 및 폴리에테르 폴리에스테르 모노알코올은 디이소시아네이트와 함께 상기 기술된 바와 같은 디올과 추가로 반응하여 각각 알코올 기를 함유하는 폴리에테르 폴리우레탄 및 폴리에테르 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리머를 제공할 수 있으며, 이는 이후 US 5 130 463에서 기술된 바와 같이 포스페이티브화될 수 있다. 적합한 디이소시아네이트의 특정 예는 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI), 2,4- 및 2,6-톨루엔디이소시아네이트(TDI), 이소포론디이소시아네이트(IPDI), α , α -테트라메틸자일렌 디이소시아네이트(TMXDI), 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(4,4'-MDI), 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트(2,4'-MDI) 및 디사이클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트(HMDI)를 포함한다.

- [0070] (메트)아크릴레이트 종결된 폴리에테르 폴리머의 적합한 예는 US 7 923 474 및 JP2010222522에 기술되어 있다.
- [0071] 카복실산 종결된 폴리에테르 폴리머의 적합한 예는 JP 4 248 207, US 7 767 750, 7 671 119, 7 872 070, 8 076 409 및 8 168 713에 기술되어 있으며, 여기서 폴리머는 i) 폴리알킬렌글리콜 모노 치환된 에테르와 할로카복실레이트 염, 예컨대 소듐 모노클로로아세테이트의 반응으로부터 유도된 후, 염산을 사용하여 산성화되거나; ii) 폴리알킬렌글리콜 모노 치환된 에테르와 아크릴로니트릴의 반응으로부터 유도된 후 염산과 같은 산의 존재하에서 가수분해되거나; iii) 폴리에테르아민과 무수물의 반응으로부터 유도된다.
- [0072] 이소시아네이트 종결된 폴리에스테르 및 폴리에테르 폴리머의 적합한 예는 JP 4 031 471, JP 7 149 855 및 WO2007/039605에 기술되어 있다.
- [0073] 에폭사이드 또는 아세토아세톡시 또는 사이클로카보네이트 종결된 폴리아크릴레이트 폴리머의 적합한 예는 US 5 100 969에 기술되어 있다.
- [0074] 본 발명의 상용화제(compatibilizing agent)를 함유하는 라디칼 공중합가능한 불포화 수지 조성물은 라디칼 공중합가능한 불포화 수지, 예컨대, 예를 들어, 불포화 폴리에스테르, 비닐 에스테르 수지, 비닐 우레탄 수지 또는 아크릴 수지; 부가 중합 폴리머; 및 중합가능한 불포화 모노머로 구성된다. 필요에 따라, 다양한 첨가제, 예컨대 중합 억제제, 경화 촉매, 충전제, 보강 미립자(reinforcing particulate), 내부 몰드-이형제(internal mold-releasing agent), 및 안료가 첨가될 수 있다.
- [0075] 본 발명에 사용될 수 있는 불포화 폴리에스테르의 조성물은 α , β -불포화 카복실산 또는 일부 경우에, 포화 카복실산을 함유하는 α , β -불포화 카복실산과 다가 알코올의 반응으로부터 얻어진 불포화 폴리에스테르를 포함하나, 특히 이로 제한되는 것은 아니다.
- [0076] α , β -불포화 카복실산의 예는 푸마르산, 말레산, 말레산 무수물, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 클로로말레산, 및 이의 디메틸 에스테르 등을 포함한다. 이들 α , β -불포화 카복실산은 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 그 밖의 불포화 및 포화 카복실산은 예를 들어, 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, HET(R) 산(Occidental Chemical), 헥사하이드로프탈산 무수물, 테트라하이드로 프탈산 무수물, 아디프산, 세바스산, 또는 아젤라산 등을 포함한다. 이들 포화 카복실산은 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.
- [0077] 다가 알코올은 예를 들어, 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 1,3-부탄 디올, 1,4-부탄 디올, 2-메틸-1,3-프로판 디올, 1,6-헥산 디올, 사이클로헥산 디올, 네오펜틸 글리콜, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄 디올, 1,4-사이클로헥산 디메탄올; 글리콜, 예컨대 수소화 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A의 알킬렌 옥사이드 부가물, 비스페놀 A의 알킬렌 옥사이드 부가물; 트리올, 예컨대 트리메틸올 프로판; 또는 테트라올, 예컨대 펜타에리트리톨을 포함한다. 이들 다가 알코올은 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.
- [0078] 또한, 형성되는 불포화 폴리에스테르는 에폭시 화합물, 예컨대 글리시딜 메타크릴레이트, 및 비스페놀 A 에폭시, 또는 이소시아네이트 화합물, 예컨대 톨루엔 디이소시아네이트 및 이소프로페닐-디메틸-벤질 이소시아네이트로 개질화될 수 있다.
- [0079] 또한, 디사이클로펜타디엔을 α , β -불포화 카복실산, 포화 카복실산 및 다가 알코올에 첨가하고, 이들을 반응시킴으로써 얻어진 디사이클로펜타디엔 불포화 폴리에스테르가 사용될 수 있다.
- [0080] 회수된 폴리에틸렌-테레프탈레이트(PET)를 기본 원료로서 다가 알코올과 고온에서 반응시키고, 이를 α , β -불

포화 카복실산, 포화 카복실산 및 다가 알코올과 반응시킴으로써 얻어진 글리콜 분해 생성물을 사용하여 얻어진 PET 불포화 폴리에스테르는 어떠한 문제를 야기하지 않고 본 발명에 사용될 수 있다.

- [0081] 본 발명에서 사용되는 비닐 에스테르 수지는 에폭시 수지와 불포화 모노카복실산 간의 반응에 의해 얻어진 반응 생성물이다.
- [0082] 에폭시 수지는 예를 들어, 다가 페놀의 글리시딜 에테르, 예컨대 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 페놀 노볼락 에폭시 수지, 크레졸 노볼락 에폭시 수지 및 브롬화된 에폭시 수지; 다가 알코올의 글리시딜 에테르, 예컨대 디프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 비스페놀 A 알킬렌 옥사이드 부가물의 디글리시딜 에테르 및 수소화 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르; 지환족(alicyclic) 에폭시 수지, 예컨대 3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실메틸-3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥산 카복실레이트 및 1-에폭시시메틸-3,4-에폭시사이클로헥산; 글리시딜 에스테르, 예컨대 디글리시딜 프탈레이트, 디글리시딜 테트라하이드로프탈레이트, 디글리시딜 p-옥시벤조산 및 글리시딜 다이머 산; 글리시딜아민, 예컨대 테트라글리시딜아미노디페닐메탄, 테트라글리시딜 m-자일릴렌디아민, 트리글리시딜 p-아미노페놀 및 N,N-디글리시딜아닐린; 헥테로사이클릭 에폭시 수지, 예컨대 1,3-디글리시딜-5,5-디메틸히단토인 및 트리글리시딜 이소시아네이트; 등을 포함한다. 이들 에폭시 수지는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.
- [0083] 불포화 모노카복실산은 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 신남산, 아크릴산 다이머, 모노메틸 말레에이트, 모노메틸 푸마레이트, 모노사이클로헥실 푸마레이트 또는 소르브산을 포함한다. 이들 산은 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.
- [0084] 형성되는 비닐 에스테르 수지는 산 무수물, 예컨대 말레산 무수물, 석신산 무수물 및 아세트산 무수물 또는 이소시아네이트 화합물, 예컨대 톨루엔 디이소시아네이트, 이소프로페닐-디메틸-벤질 이소시아네이트로 추가로 개질화될 수 있다.
- [0085] 비닐 우레탄 수지는 폴리올 화합물, 유기 폴리이소시아네이트 화합물, 또는 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트로부터 얻어진 올리고머이다. 폴리올 화합물은 분자 내에 복수의 하이드록실 기를 갖는 화합물의 일반적인 명칭을 나타내지만, 하이드록실 기, 예를 들어, 카복실 기, 아미노 기, 머캡토 기 대신에 이소시아네이트 기와 반응할 수 있는 활성 수소를 갖는 작용기를 지닌 화합물일 수 있다. 이러한 폴리올 화합물은 예를 들어, 폴리 에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 아크릴릭 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리올레핀 폴리올, 피마자유 폴리올, 또는 카프로락톤 폴리올을 포함한다. 이들 폴리올 화합물은 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 유기 폴리이소시아네이트 화합물로서 하기 기술되는 것들이 사용될 수 있다.
- [0086] 유기 폴리이소시아네이트 화합물의 전형적인 예는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트, 자일릴렌 디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트, 1,4-사이클로헥산 디이소시아네이트, 4,4'-디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 및 수소화 자일릴렌 디이소시아네이트 등을 포함한다. 또한, 각 유형의 이소시아네이트 화합물을 이소시아네이트화시킴으로써 얻어진 멀티머(multimer)가 포함될 수 있다. 이들은 단독으로 또는 조합하여 사용된다.
- [0087] 아크릴 수지는 (메트)아크릴레이트 및 주성분으로서 (메트)아크릴레이트를 함유하는 중합가능한 불포화 모노머로부터 유도된 열가소성 아크릴 폴리머 및 중합가능한 불포화 모노머로 구성된다. 아크릴 수지는 필수 성분으로서 (메트)아크릴레이트, 및 필요에 따라 (메트)아크릴레이트와 공중합할 수 있는 그 밖의 중합가능한 불포화 모노머를 함유하는 혼합된 모노머 용액을 중합시킴으로써 얻어질 수 있다. 아크릴 폴리머는 바람직하게는 100,000 또는 그 미만의 분자량을 갖는데, 그 이유는 이것이 중합가능한 모노머에 용해된 시럽(syrup) 형태로 사용되기 때문이다. 아크릴 폴리머는 일반적인 중합 절차, 예컨대 현탁 중합 및 용액 중합에 의해 얻어질 수 있다. 또한, 모노머를 10-40% 정도로 예비중합시킴으로써 얻어진 시럽이 그대로 사용될 수 있다.
- [0088] 라디칼 공중합가능한 불포화 수지 조성물에 사용될 수 있는 중합가능한 불포화 모노머의 전형적인 예는, 공지된 스티렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 디알릴프탈레이트, 카복실릭 비닐 에스테르, 및 비닐 에테르 등을 포함한다. 그러나, 특별히 이로 제한되는 것은 아니고, 수지 용액의 사용 및 요구되는 성능에 의거하여 다양한 불포화 모노머를 적절하게 선택함으로써 사용될 수 있다.
- [0089] 중합가능한 불포화 모노머의 양은 특별히 제한되지 않지만, (개질된) 불포화 폴리에스테르, 비닐 에스테르 수지, 비닐 우레탄 수지 또는 아크릴 수지를 기준으로 하여, 바람직하게는 10-70 중량%의 범위, 및 더욱 바람직하게는 20-50 중량%의 범위 내이다. 라디칼 중합가능한 불포화 수지 대 중합가능한 불포화 모노머의 비는 수지

조성물에서 바람직하게는 30-90 중량% 대 10-70 중량%의 범위, 및 더욱 바람직하게는 50-80 중량% 대 20-50 중량%이다.

- [0090] 본 발명의 수지 조성물에 사용될 수 있는 중합 억제제는 특별히 제한되지 않고, 어떠한 통상적으로 공지된 중합 억제제가 사용될 수 있다. 이의 특정 예는 하이드로퀴논, 트리메틸 하이드로퀴논, p-3차-부틸 카테콜, 3차-부틸 하이드로퀴논, 톨루하이드로퀴논, p-벤조퀴논, 나프토퀴논, 하이드로퀴논 모노메틸 에테르, 페노티아진, 구리 나프테네이트, 및 염화구리 등을 포함한다. 이들 중합 억제제는 단독으로 사용되거나 이의 둘 이상의 부류를 혼합한 후에 사용될 수 있다. 중합 억제제의 양은 특별히 제한되지 않는다.
- [0091] 본 발명의 수지 조성물에 사용될 수 있는 경화제는 특별히 제한되지 않고, 어떠한 통상적으로 공지된 경화제가 사용될 수 있다. 이의 예는 열경화제, 자외선 경화제, 및 전자선 경화제 등으로부터 선택된 하나 이상을 포함한다. 경화제의 양은 수지 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 바람직하게는 0.1-10 중량부의 범위 내, 및 특히 1-5 중량부의 범위 내이다.
- [0092] 열경화제는 유기 퍼옥사이드, 예를 들어, 공지된 디아실 퍼옥사이드, 퍼옥시 에스테르, 하이드로퍼옥사이드, 케톤 퍼옥사이드, 알킬 퍼에스테르, 퍼카보네이트 화합물을 포함한다. 열경화제는 몰딩 조건에 따라 적절하게 선택될 수 있다.
- [0093] 자외선 경화제는 감광제(photosensitizer), 예를 들어, 공지된 아실포스핀 옥사이드, 벤조일 에테르, 벤조페논, 아세토페논, 티옥산톤(thioxantone) 화합물이다. 자외선 경화제는 몰딩 조건에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 전자선 경화제는 할로겐화 알킬벤젠, 및 디설파이드 화합물 등을 포함한다.
- [0094] 상기 기술된 경화제와 함께 사용되는 경화를 촉진시킬 수 있는 첨가제(경화 촉진제)의 예는 금속 염, 예컨대 코발트 나프테네이트 및 코발트 옥타노에이트, 3차 방향족 아민, 예컨대 N,N-디메틸아닐린, N,N-디(하이드록시에틸) p-톨루이딘 및 디메틸아세토아세트아미드 등을 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다. 이들은 필요에 따라 선택된다.
- [0095] 본 발명의 수지 조성물에 사용될 수 있는 충전제의 전형적인 예는, 탄산칼슘, 마그네슘 카보네이트, 바륨 설페이트, 운모, 탈크, 카울린, 클레이, 셀라이트(Celite), 석면, 펄라이트, 바리타(baryta), 실리카, 석영 모래, 돌로마이트(dolomite), 석회석, 석고, 알루미늄 미세 분말(aluminum fine-powder), 중공 벌루(hollow balloon), 알루미늄, 유리 분말, 셀룰로오스 분말, 수산화알루미늄, 현대리석, 산화지르코늄, 삼산화안티몬, 산화티탄, 이산화몰리브덴 등을 포함한다. 이들 충전제는 형성되는 몰딩된 물품의 작업성(workability), 강도 및 외관, 및 경제적 효율 등을 고려하여 선택되나, 탄산칼슘, 수산화알루미늄, 실리카 및 탈크가 일반적으로 사용된다. 또한, 충전제는 표면 처리된 것을 포함한다.
- [0096] 본 발명의 수지 조성물에 사용될 수 있는 보강 미립자는 일반적으로 섬유 보강제로서 사용되는 것들일 수 있다. 이의 예는 유리 섬유, 폴리에스테르 섬유, 페놀 섬유, 폴리비닐 알코올 섬유-, 방향족 폴리아미드 섬유, 나일론 섬유, 및 카본 섬유 등을 포함한다. 이들 보강제는 찢드 스트랜드(chopped strand), 찢드 스트랜드 매트(chopped strand mat), 로빙(roving), 및 직물(textile) 등의 형태로 존재할 수 있다. 이들 보강제는 조성물의 점도, 및 형성되는 몰딩된 물품의 강도 등을 고려하여 선택된다.
- [0097] 본 발명의 수지 조성물에 사용될 수 있는 내부 몰드-이형제의 예는 고급 지방산, 예컨대 스테아르산; 고급 지방산 염, 예컨대 아연 스테아레이트; 및 알킬 포스페이트를 포함한다. 그러나, 특별히 이로 제한되는 것은 아니고, 몰딩 조건에 의거하여 적합하게 선택되는 다양한 몰드-이형제가 사용될 수 있다.
- [0098] 본 발명의 수지 조성물에 사용될 수 있는 안료의 전형적인 예는 무기 안료, 예컨대 티타늄 화이트(titanium white) 및 카본 블랙, 및 유기 안료, 예컨대 프탈로시아닌 블루(phthalocyanine blue) 및 퀴나크리돈 레드(quinacridone red)를 포함한다. 다양한 안료가 컬러 위상(color phase)에 의거하여 사용될 수 있다. 일반적으로, 안료는 흔히 토너로서 첨가되며, 이 경우 안료는 불포화 폴리에스테르 수지 등으로 균일하게 분산된다. 전기 전도성 또는 정전기 소산 몰딩 부품이 요망되는 경우, 전도성 안료 및/또는 전기 전도성 첨가제가 몰딩 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0099] 그 밖의 다양한 첨가제는, 점도 조절제, 예컨대 점도 저하제, 소포제, 실란 커플링제, 공기 차단제, 예컨대 파라핀 등을 포함한다. 상업적으로 입수가능한 제품이 사용될 수 있다.
- [0100] 시트 몰딩용 컴파운드(이후, SMC로 지칭됨) 및 벌크 몰딩 컴파운드(이후, BMC로 지칭됨)와 같은 몰딩 물질을 제조하는 경우, 증점제는 금속 산화물, 수산화물, 예컨대 산화마그네슘 및 수산화칼슘, 및 다작용성 이소시아네이

트 화합물, 예컨대 미정제 MDI을 포함한다. 그러나, 증점제는 특별히 이로 제한되는 것은 아니고, 몰딩 물질의 사용 및 요구되는 성능에 의거하여 적절하게 선택되는 다양한 증점제가 사용될 수 있다. 일반적으로, 증점도를 용이하게 조절할 수 있는 산화마그네슘이 사용된다.

[0101] 본 발명에서, 라디칼 중합가능한 불포화 수지와 혼합되는 부가 중합된 폴리머(열가소성 수지)는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 저프로파일 및 물리적 성질(파괴 인성(fracture toughness) 등)의 향상과 같은 요망하는 효과를 발휘하는 부가 중합된 폴리머가 몰딩의 용도, 및 몰딩 조건 등에 의거하여 적합하게 선택되고 사용될 수 있다. 이의 전형적인 예는 주성분으로서 스티렌을 함유하는 폴리스티렌 수지, 예를 들어, 폴리스티렌, 스티렌-((메틸)아크릴산 에스테르) 코폴리머, 스티렌-(컨쥬게이트된 디엔) 블록 코폴리머, 및 수소화 스티렌-(컨쥬게이트된 디엔) 블록 코폴리머 등을 포함한다. 추가로, 비 스티렌 함유 (메트)아크릴레이트 폴리머, 예를 들어, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 및 폴리(n-부틸 아크릴레이트) 에스테르 등이 또한 포함된다. 또한, 이들 폴리머의 이중 결합을 다른 화합물과 반응시킴으로써 얻어진 것들이 사용될 수 있다.

[0102] 스티렌-(컨쥬게이트된 디엔) 블록 코폴리머는 스티렌을 컨쥬게이트된 부타디엔 및 컨쥬게이트된 디엔 성분과 중합시킴으로써 얻어진 스티렌 성분으로 제조된 블록 코폴리머이다. 컨쥬게이트된 디엔 성분으로서, 부타디엔, 이소프렌, 및 1,3-펜타디엔 등이 사용될 수 있다. 또한, 이들 스티렌-(컨쥬게이트된 디엔) 블록 코폴리머를 수소화시킴으로써 얻어진 스티렌-수소화 컨쥬게이트된 디엔 블록 코폴리머가 또한 사용될 수 있다. 블록 코폴리머의 단위는 특별히 제한되는 것은 아니지만 스티렌 및 컨쥬게이트된 디엔의 반복 단위, 예컨대 스티렌-(컨쥬게이트된 디엔), 스티렌-(컨쥬게이트된 디엔)-스티렌, 및 (컨쥬게이트된 디엔)-스티렌-(컨쥬게이트된 디엔)을 포함한다. 이의 특정 예는 스티렌-부타디엔 블록 코폴리머, 스티렌-이소프렌 블록 코폴리머, 스티렌-(에틸렌 부틸렌) 블록 코폴리머, 및 스티렌-(에틸렌 프로필렌) 블록 코폴리머 등을 포함한다.

[0103] 본 발명의 수지 조성물은 예를 들어, 몰딩 물질(SMC 및 BMC로서 프레스 몰딩 및 인젝션 몰딩을 위해, 그리고 BMC, 분무 몰딩, 핸드 레이업 몰딩, 캐스팅(casting), 풀트루션(pultrusion)을 위해), 코팅 물질(페인트, 퍼티(putty), 코스메틱 플레이트(cosmetic plate), 밀봉재 및 라이닝재)로서 사용될 수 있다. 본 발명의 몰딩 물질은 수지 조성물, 중합 억제제, 경화제, 충전제, 보강제, 및 필요에 따라, 다양한 첨가제, 예컨대 내부 몰드-이형제 및 안료를 함유한다.

[0104] 본 발명의 몰딩된 물품의 예는 주택 설비, 예컨대 욕조, 조리대, 화장실, 방수 팬 및 정화조; 민간 건축 자재, 예컨대 인조 대리석, 패널, 골판지, 인발 물질(drawn material) 및 폴리머 콘크리트; 해양 구조물, 예컨대 보트 및 선박; 자동차 부품, 예컨대 램프 반사경(lamp reflector); 및 상품, 예컨대 단추 및 볼링 공 등을 포함한다.

[0105] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되지 않는다. 하기 실시예에서, 부는 달리 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

[0106] 실시예

[0107] 시약

[0108] C12-15 알코올을 프로필렌 옥사이드(MW 1660)와 반응시킨 후, 형성된 폴리에테르알코올의 아크릴로니트릴에 대한 염기 촉매 부가반응(base catalyzed addition)을 수행하고, 이후 수소화시켜 Lubrizol로부터 입수가능한 아민(85% 활성)을 형성시켜 이루어지는 폴리에테르 아민인, PAG 1.

[0109] C12-15 알코올을 프로필렌 옥사이드(MW 1700)와 반응시킨 후, 형성된 폴리에테르알코올의 아크릴로니트릴에 대한 염기 촉매 부가반응을 수행하고, 이후 수소화시켜 Lubrizol로부터 입수가능한 아민(80% 활성)을 형성시켜 이루어지는 폴리에테르 아민인, PAG 2.

[0110] Sigma Aldrich로부터 입수가능한, 1,2,4-벤젠 트리카복실산 무수물

[0111] Sigma Aldrich로부터 입수가능한, 분자량 1000g/몰의 폴리(프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르.

[0112] Sigma Aldrich로부터 입수가능한, 호모프탈산

[0113] Fisher로부터 입수가능한, 오르쏘인산 촉매

[0114] Huntsman으로부터 입수가능한, 분자량 1000g/ml의 Surfonamine™ B100

[0115] Huntsman으로부터 입수가능한, 분자량 2000g/몰의 Surfonamine™ B-200

- [0116] Nippon Shokubai로부터 입수가 가능한, Mw 10,000g/몰의 폴리에틸렌이민인 EPOMIN™ SP-200
- [0117] Nippon Shokubai로부터 입수가 가능한, Mw 1800g/몰의 폴리에틸렌이민인 EPOMIN™ SP-018
- [0118] Nippon Shokubai로부터 입수가 가능한, Mw 600g/몰의 폴리에틸렌이민인 EPOMIN™ SP-006
- [0119] Sigma Aldrich로부터 입수가 가능한, 테트라에틸렌 펜타민
- [0120] Sigma Aldrich로부터 입수가 가능한, 트리에틸렌테트라민
- [0121] Sigma Aldrich로부터 입수가 가능한, 스티렌
- [0122] DSM로부터 입수가 가능한, 스티렌 중 폴리스티렌을 포함하는 저프로파일 첨가제인 Palapreg™ H814-01
- [0123] DSM로부터 입수가 가능한, 오르쏘프탈산 및 표준 디올로부터의 불포화 폴리에스테르 수지인 Palapreg™ P17-02
- [0124] **중간체**
- [0125] 중간체 1
- [0126] 실시예 1: PAG 1, 79.91 중량부(C12-15 알코올을 프로필렌 옥사이드(MW 1660)와 반응시킨 후, 형성되는 폴리에테르알코올을 아크릴로니트릴에 대해 염기 촉매 부가반응을 수행하고, 이후 수소화시켜 Lubrizol로부터 입수가 가능한 아민(85% 활성)을 형성시켜 이루어진, PAG 1=폴리에테르 아민)를 반응 플라스크에 충전하고, 교반하면서 질소 블랭킷(nitrogen blanket) 하에 70℃로 가열하였다. 일단 이 온도 이하에서 1,2,4-벤젠 트리카복실산 무수물(MW 192.13, Sigma Aldrich로부터, 5.72부)을 플라스크에 충전한 후, 120℃로 가열하고, 8시간 동안 교반하여 갈색 액체를 얻었다. 이것이 중간체 1이다.
- [0127] 중간체 2
- [0128] 실시예 2: 폴리(프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르(MW 1000, Sigma Aldrich로부터, 75.78부), 호모프탈산(MW 180.16, Sigma Aldrich로부터, 13.69부), 및 오르쏘인산 촉매(Fisher로부터, 0.27부)를 반응 플라스크에 충전하고, 질소 블랭킷 하에 180℃로 가열하고, 14시간 동안 교반하여, 갈색 액체의 생성물을 얻었다. 이것이 중간체 2이다.
- [0129] 중간체 3
- [0130] 실시예 3: Surfonamine B100(MW 1000, Huntsman로부터, 91.74부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 블랭킷 하에 70℃로 가열한 후, 1,2,4-벤젠 트리카복실산 무수물(MW 192.13, Sigma Aldrich로부터, 17.62부)을 반응 플라스크에 충전하고, 120℃로 가열하고, 14시간 동안 교반하여, 갈색 액체의 생성물을 얻었다. 이것이 중간체 3이다.
- [0131] 중간체 4
- [0132] 실시예 4: PAG 2 94.2부(C12-15 알코올을 프로필렌 옥사이드(MW 1700)와 반응시킨 후, 형성되는 폴리에테르알코올을 아크릴로니트릴에 대해 염기 촉매 부가반응을 수행하고, 이후 수소화시켜 Lubrizol로부터의 아민(80% 활성)을 형성시켜 이루어진, PAG 2=폴리에테르 아민) 및 1,2,4-벤젠 트리카복실산 무수물(MW 192.13, Sigma Aldrich로부터, 7.8부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 블랭킷 하에 80℃로 가열하고, 3시간 동안 교반한 후, 120℃로 가열하고, 12시간 교반하고, 이후, 150℃로 가열하고, 8시간 동안 교반하여, 갈색 액체의 생성물을 얻었다. 이것이 중간체 4이다.
- [0133] 중간체 5
- [0134] 실시예 5: Surfonamine B200(MW 2435, Huntsman로부터, 89.32부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 블랭킷 하에 70℃로 가열한 후, 1,2,4-벤젠 트리카복실산 무수물(MW 192.13, Sigma Aldrich로부터, 7.047부)을 반응 플라스크에 충전하고, 120℃ 가열하고, 11.5시간 동안 교반한 후, 4시간 동안 150℃로 가열하여, 갈색 액체의 생성물을 얻었다. 이것이 중간체 5이다.
- [0135] 제제
- [0136] 실시예 6: 중간체 1(56.29부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 90℃로 가열하고, 예열된 EPOMIN SP-018(MW 1800, Nippon Shokubai로부터, 3.75부)을 충전하고, 1.5시간 동안 교반한 후, 120℃로 가열하고, 1시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 1이다.

- [0137] 실시예 7: 중간체 1(74.22부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 70℃로 가열하고, 예열된 EPOMIN SP-200(MW 10,000, Nippon Shokubai로부터, 3.17부)을 충전한 후, 120℃로 가열하고, 6시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 2이다.
- [0138] 실시예 8: 중간체 1(64.6부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 70℃로 가열하고, 예열된 EPOMIN SP-018(MW 1800, Nippon Shokubai로부터, 2.48부)을 충전한 후, 120℃로 가열하고, 6시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 3이다.
- [0139] 실시예 9: 중간체 1(64.94부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 70℃로 가열하고, 예열된 EPOMIN SP-200(MW 10,000, Nippon Shokubai로부터, 2.17부)을 충전한 후, 120℃로 가열하고, 6시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 4이다.
- [0140] 실시예 10: 중간체 1(33.98부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 70℃로 가열하고, 예열된 EPOMIN SP-200(MW 10,000, Nippon Shokubai로부터, 0.97부)을 충전한 후, 120℃로 가열하고, 6시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 5이다.
- [0141] 실시예 11: 중간체 1(109.98부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 70℃로 가열하고, 예열된 EPOMIN SP-200(MW 10,000, Nippon Shokubai로부터, 2.75부)을 충전한 후, 120℃로 가열하고, 6시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 6이다.
- [0142] 실시예 12: 중간체 1(52.69부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 90℃로 가열하고, 예열된 EPOMIN SP-018(MW 1800, Nippon Shokubai로부터, 1.06부)을 충전하고, 1.5시간 동안 교반한 후, 120℃로 가열하고, 1시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 7이다.
- [0143] 실시예 13: 중간체 1(73.44부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 90℃로 가열하고, 예열된 테트라에틸렌 펜타민(MW 189.30, Sigma Aldrich로부터, 2.82부)을 충전하고, 1.5시간 동안 교반한 후, 120℃로 가열하고, 1시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 8이다.
- [0144] 실시예 14: 중간체 1(37.46부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 90℃로 가열하고, 예열된 트리에틸렌테트라민(MW 146.23, Sigma Aldrich로부터, 1.44부)을 충전하고, 1.5시간 동안 교반한 후, 120℃로 가열하고, 1시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 9이다.
- [0145] 실시예 15: 중간체 1(20.76부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 90℃로 가열하고, 예열된 EPOMIN SP-006(MW 600, Nippon Shokubai로부터, 0.8부)을 충전하고, 1.5시간 동안 교반한 후, 120℃로 가열하고, 1시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 10이다.
- [0146] 실시예 16: 중간체 2(42.75부)를 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 70℃로 가열하고, 예열된 EPOMIN SP-200(MW 10,000, Nippon Shokubai로부터, 2.51부)을 충전한 후, 120℃로 가열하고, 6시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 11이다.
- [0147] 실시예 17: 중간체 3(66.78부)을 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 90℃로 가열하고, 예열된 EPOMIN SP-018(MW 1800, Nippon Shokubai로부터, 2.56부)을 충전하고, 1.5시간 동안 교반한 후, 120℃로 가열하고, 1시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 12이다.
- [0148] 실시예 18: 중간체 4(40.52부)를 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 70℃로 가열하고, 예열된 EPOMIN SP-200(MW 10,000, Nippon Shokubai로부터, 1.35부)을 충전한 후, 120℃로 가열하고, 6시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 13이다.
- [0149] 실시예 19: 중간체 5(47.27부)를 반응 플라스크에 충전하고, 질소 하에 90℃로 가열하고, 예열된 EPOMIN SP-018(MW 1800, Nippon Shokubai로부터, 1.82부)을 충전하고, 1.5시간 동안 교반한 후, 120℃로 가열하고, 1시간 동안 교반하여, 갈색의 점성 액체 생성물을 얻었다. 이것이 제제 14이다.
- [0150] **수지 분리 시험**
- [0151] 각 실시예 첨가제(0.5부의 활성 함량), 스티렌 모노머(2부) 및 PALA H814-01 수지(11.25부)를 Dispermat 포트(pot)에 충전하고, 5분 동안 2000rpm에서 톱니 임펠러(saw tooth impeller)로 혼합하였다. P17-02 수지(11.25부)를 포트에 충전하고, 5분 동안 2000rpm에서 혼합하였다. 혼합물을 유리 바이알로 디캐닝(decanting)하고, 밀봉하였다. 이를 관찰하고, 물질의 분리가 보이는 경우, 이를 기록하였다.

[0152] 표 1

제제	끝으로 관찰된 분리 없음	처음에 관찰된 분리
제제 번호	20 분	30 분
제제 1	6 시간	24 시간
제제 2	48 시간	72 시간
제제 3	96 시간	168 시간
제제 4	72 시간	96 시간
제제 5	48 시간	72 시간
제제 6	6 시간	24 시간
제제 7	6 시간	24 시간
제제 8	24 시간	48 시간
제제 9	48 시간	72 시간
제제 10	72 시간	96 시간
제제 11	6 시간	24 시간
제제 12	6 시간	24 시간
제제 13	48 시간	72 시간
제제 14	216 시간	240 시간

[0153]

[0154] 본원에서 사용되는 바와 같이, "포함하는(including)", "함유하는(containing)" 또는 "의해 특징되는(characterized by)"과 동의어인 과도기적인 용어 "포함하는(comprising)"은 포괄적이거나 제한을 두지 않으며(open-ended), 추가의 인용되지 않은 요소 또는 방법 단계를 배제하지 않는다. 그러나, 본원에서 "포함하는"의 각각의 기재에서, 이 용어는 또한 대안의 구체예로서, 어구 "필수적으로 포함하는" 및 "~로 이루어진"을 포함하며, "~로 이루어진"은 명시되지 않은 어떠한 요소 또는 단계를 배제하고, "필수적으로 포함하는"은 고려 중인 조성물 또는 방법의 기본적인 및 신규한 특징에 실질적으로 영향을 미치지 않는 추가의 인용되지 않은 요소 또는 단계의 내포를 허용한다.

[0155]

용어 "하이드로카빌" 또는 "하이드로카빌렌"은 분자의 나머지에 직접 결합된 탄소 원자를 갖고, 본 발명의 문맥에서 탄화수소 또는 주로 탄화수소 특성을 갖는 기를 나타낸다. 이러한 기는 하기를 포함한다: (1) 순수 탄화수소 기; 즉, 지방족, (예를 들어, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예를 들어, 사이클로알킬 또는 사이클로알케닐), 방향족, 지방족- 및 지환족-치환된 방향족, 방향족-치환된 지방족 및 지환족 기 등 뿐만 아니라, 고리가 분자의 또 다른 부분을 통해 완성되는 시클릭 기(즉, 어떠한 2 개의 표시된 치환체는 함께 지환족 기를 형성할 수 있음). 이러한 기는 당업자들에게 공지되어 있다. 예로는 메틸, 에틸, 옥틸, 데실, 옥타데실, 사이클로헥실, 페닐 등을 포함한다. (2) 치환된 탄화수소 기; 즉, 기의 우세 탄화수소 특성을 변경하지 않는 비-탄화수소 치환체를 함유하는 기. 당업자들은 적합한 치환체들을 알고 있을 것이다. 예로는 하이드록시, 니트로, 시아노, 알콕시, 아실 등을 포함한다. (3) 헤테로 기; 즉, 특성상 주로 탄화수소이면서 탄소 원자로 구성된 사슬 또는 달리 고리에 탄소 이외의 원자를 함유하는 기. 적합한 헤테로 원자가 당업자들에게 명백할 것이며, 예를 들어, 질소, 산소 및 황을 포함한다.

[0156]

이후 기술되는 바와 같이, 본 발명의 폴리머의 수평균 분자량은 공지된 방법, 예컨대 에틸렌 옥사이드를 함유하는 것들을 제외하고 모든 폴리머 사슬에 대해 폴리스티렌 표준을 사용하는 GPC 분석을 사용하여 측정되었다. 에틸렌 옥사이드를 함유하는 폴리머 사슬의 수평균 분자량은 GPC(THF 용리액, PEG 표준)에 의해 측정된다.

[0157]

상기 언급된 각각의 문헌은 본원에 참고로 포함된다. 실시예를 제외하고, 또는 달리 명시적으로 기재되는 경우를 제외하고, 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수 등을 특정하는 본 명세서의 모든 수치적 양은 단어 "약"에 의해 변형되는 것으로 이해되어야 한다. 달리 명시되지 않는 한, 본원에서 언급된 각각의 화합물 또는 조성물은 이성질체, 부산물, 유도체 및 상업적 등급으로 존재하는 것으로 일반적으로 이해되는 그 밖의 그

러한 물질을 함유할 수 있는, 상업적 등급 물질인 것으로서 해석되어야 한다. 그러나, 각 화학 성분의 양은 달리 명시되지 않는 한, 통상적으로 상업적 물질로 존재할 수 있는, 어떠한 용매 또는 희석 오일을 배제하고 제시된다. 본원에서 언급된 상한 및 하한의 양, 범위 및 비율은 독립적으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 유사하게, 본 발명의 각각의 요소에 대한 범위 및 양은 임의의 다른 요소에 대한 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다.

[0158] 본원에서 사용되는 바와 같은 용어 "하이드로카빌렌"은 이 용어의 통상적인 의미로 사용되고, 탄화수소로부터 2개의 수소 원자를 제거함으로써 형성된 어떠한 2가 라디칼을 포함하는 것으로 의도된다.

[0159] 본원에서 사용되는 바와 같은 용어 "알크(엔)일렌"은 이 용어의 통상적인 의미로 사용되고, 알킬렌 및/또는 알케닐렌 기를 포함하는 것으로 의도된다.

[0160] 본 발명은 바람직한 구체예와 관련하여 설명되었지만, 이의 여러 변형이 명세서를 숙지한 당업자들에게 자명하게 될 것으로 이해되어야 한다. 그러므로, 본원에서 기술되는 발명은 첨부되는 청구범위의 범주 내에 속하는 그러한 변형을 포함하도록 의도되는 것으로 이해되어야 한다.