(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08G 8/34

(11) 공개번호 10-2005-0115262
(43) 공개일자 2005년12월07일

(21) 출원번호 10-2005-7016366
(22) 출원일자 2005년09월02일
번역문 제출일자 2005년09월02일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2004/000229
국제출원일자 2004년01월28일
(87) 국제공개번호 WO 2004/078815
국제공개일자 2004년09월16일

(30) 우선권주장 10/384,075 2003년03월05일 미국(US)
10/654,661 2003년09월03일 미국(US)

(71) 출원인 아리조나 케미칼 캄파니
미국 플로리다주 32246-8225 잭슨빌 스위트 500 터치튼 로드 4600

(72) 발명자 폰타나, 토마스
미국 32003 플로리다주 오렌지 파크 컨트리 워크 드라이브 1625

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 로진 페놀 수지 및 그와 관련된 용도

요약

로진 변형 페놀 수지는 수지산, 지방산, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀 화합물 및 알데히드를 함께 반응시킴으로써 제조된다. 지방산은 단량체 (지방산 이량체화 방법으로부터 유도됨)일 수 있다. 반응 혼합물은 임의로 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물 및(또는) 폴리올을 포함할 수 있다. 수지는 용매에 용해되어 바니시를 형성할 수 있다. 수지는 인쇄 잉크, 예를 들면 리소그래피 또는 그라비아 인쇄용 잉크의 성분으로 사용될 수 있다.

색인어

수지산, 지방산, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀 화합물, 알데히드, 로진, 페놀 수지

명세서

기술분야

본 발명은 예를 들면, 리소그래피 및 그라비아 (gravure) 인쇄용 잉크에서 결합제로서 유용한, 수지산, 지방산, 페놀 화합물 및 알데히드로부터 제조된 수지에 관한 것이다.

배경기술

인쇄용 잉크를 위한 결합제의 제조에서 주 성분으로서의 로진의 용도는 당 분야에 잘 알려져 있다. 그러한 로진계 잉크 수지는 플렉소그래피, 그라비아 인쇄, 레터프레스 인쇄 및 리소그래피를 포함한 다양한 인쇄 공정에 사용된다. 각 인쇄 공정은 특별한 공정에 대해 특이적인 특성을 가진 잉크를 필요로 하며, 관련 잉크 특성으로는 점도, 용매 증발, 습윤성, 안료 분산 및 잉크에 존재하는 다른 재료와의 상용성이 있다. 그러한 다양한 필요한 성능 특성을 가진 잉크에 로진을 사용하기 위해, 로진과 반응하여 잉크 결합제를 형성하는 적절한 재료를 선택하는 것이 매우 중요하다 [Roger F. Burke, "Rosin-based Printing Inks," Naval Stores, Chapter 19, Pulp Chemicals Association (1989) 참조].

전형적인 상용 로진 변형 페놀 수지는 로진, n-알킬페놀 및 파라포름알데히드로부터 제조되며, 폴리올 및 임의로 말레산 무수물이 반응 혼합물에 포함될 수도 있다. 다음 참조문헌들은 당업계에 공지된 일부의 로진계 페놀 수지를 설명한다.

매친거 (Matzinger)의 미국 특허 제6,172,174호 (2001) 및 5,969,071호 (1999)는 리소그래피 인쇄 잉크에 유용한 페놀 로진 수지를 개시한다. 매친거의 수지는 소포제 (antifoaming agent)를 첨가하지 않고 당업계에 통상적으로 공지된 것에 비해 알데히드 증기의 방출을 감소시키면서 제조되었다.

매친거 (Matzinger)의 유럽 특허 제EP 1 054 028호 (2000)는 접착제, 잉크 및 코팅 조성물을 위한 탄화수소/아크릴 하이브리드 수지를 제공한다. 디시클로펜타디엔이 개시된 수지 조성물에 필요한 성분이다.

벤더 (Bender)의 미국 특허 제5,498,684호 (1996)는 잉크 제제를 위한 결합제로서 로진계 페놀 수지를 제공한다. 벤더의 수지는 6개월 이상의 연속 공기 노출 후에 안정하게 유지되는 것으로 보고된다.

생산 비용은 로진계 잉크 결합제의 제조에서 중요하게 고려된다. 인쇄 잉크의 생산에 일반적으로 이용되는 천연 수지 및 수지산은 잉크 결합제의 비교적 값비싼 성분인 것으로 당업계의 숙련자에게 잘 알려져 있다. 이 비용은 천연 로진의 전세계적인 공급이 급격하게 감소되고 있다는 현실에 의해 더 배가된다.

잠재적인 미래의 통상 규제는 로진 페놀 잉크 결합제의 제조에서 또다른 중요한 고려사항이다. 특정 로진계 잉크 결합제의 제조에서 알킬페놀, 특히 노닐페놀을 성분으로서 혼입시키는 것은 당업계에 공지되어 있다. 그러나, 최근의 문헌은 노닐페놀과 다른 알킬페놀이 수자원으로 방출됨으로써 야기되는 인간, 가축 및 야생동물에 대한 가능한 내분비 장애 역효과를 보고하고 있다 [예를 들면, T. Sweeney, "Is Exposure to Endocrine Disrupting Compounds During Fetal/Post-Natal Development Affecting the Reproductive Potential of Farm Animals?" Domest. Anim. Endocrinol., vol. 23, pp. 203-209 (2002); C. Sonnenschein and A.M. Soto, "An Updated Review of Environmental Estrogen and Androgen Mimics and Antagonists," J. Steroid Biochem. Mol. Biol., vol. 65, pp. 143-150 (1998) 참조]. 이러한 발견은 인간 및 동물 건강에 대한 이들 페놀 화합물의 효과 외에, 상업 제조업자들이 이들 화합물을 생산하지 않음으로써 전세계적인 공급이 감소됨으로 인해 결국 알킬페놀, 및 특별하게는 노닐페놀의 비용이 현저하게 증가되도록 할 수 있다. 노닐페놀의 생산은 심지어는 전면 금지될 수도 있다.

본 발명은 로진 함유 잉크 수지의 제조에서의 알킬페놀의 사용과 관련된 문제점들을 해결하며, 본원에 기재된 바와 같은 추가의 관련된 이점을 제공한다.

발명의 간단한 요약

간단하게는, 본 발명은 새로운 수지, 및 인쇄 및 코팅 방법에서의 이들 수지의 용도에 관한 것이다. 이들 수지는 바니시 (varnish), 잉크 및 코팅의 제조에 사용될 수 있으며, 바람직하게는 현재 시판되는 것과 성능면에서 동일하거나 그보다 우수하다. 본 발명은 또한 당업계에 전형적으로 사용되는 특정 반응물보다 인간에 덜 유해한 것으로 인식되는 반응물로부터 형성된 수지를 제공한다.

한 면에서, 본 발명의 수지는 수지산, 지방산, 알데히드 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물, 및 알데히드로부터 제조된다. 로진은 수지산에 대한 적합하고 바람직한 공급원이다. 지방산에 대한 2가지의 바람직한 공급원은 톨유 지방산 (TOFA) 및 모노머 (지방산 이량체화 방법으로부터 유래된 지방산의 블렌드)이다. 반응 혼합물은 임의로 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물, 예를 들면 α,β-올레핀계 불포화 카르복실산(들) 또는 무수물(들), 및(또는) 폴리올(들) 뿐만 아니라 다른 가능한 임의적 반응물을 포함할 수 있다. 수지는 용매에 용해되어 바니시를 형성할 수 있으며, 수지 및(또는) 바니시는 리소그래피 또는 그라비아 인쇄용 잉크의 성분으로서 사용될 수 있다.

한면에서, 본 발명은 지방산, 수지산, 페놀 화합물 및 알데히드를 포함하는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 생산되는 수지를 제공한다. 페놀 화합물의 적어도 일부는 삼관능성이며, 즉 페놀 화합물의 적어도 일부는 페놀 화합물 몰 당 알데히드 3 몰과 반응할 수 있다. 임의로, 모든 페놀 화합물은 삼관능성이며, 페놀은 바람직한 3관능성 페놀 화합물이다. 하나의 대안으로서, 페놀 화합물은 페놀 화합물들의 혼합물이며, 페놀 화합물 중의 하나는 페놀이다. 페놀 화합물이 페놀 화합물들의 혼합물일 때, 본 발명의 각종 임의적 실시태양에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물은 수지를 제조하는데 사용되는 페놀 화합물들의 혼합물의 총 중량의 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상, 또는 35 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상, 또는 45 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 85 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상을 구성하며, 여기서 각 중량% 값에 대한 "또는 ... 이상"은 100%를 포함하는 것을 의미한다.

다른 면에서, 본 발명은 수지산 (예를 들면, 로진), 지방산, 페놀 화합물 및 알데히드를 포함하는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 생산되는 수지를 제공한다. 본 발명의 이러한 면에서, 지방산은 수지 형성 성분들의 총 중량의 30 중량% 이상을 구성한다. 각종 실시태양에서, 지방산은 수지 형성 성분들의 총 중량의 32 중량% 이상, 또는 34 중량% 이상, 또는 36 중량% 이상, 또는 38 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상, 또는 42 중량% 이상, 또는 44 중량% 이상, 또는 46 중량% 이상, 또는 48 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상을 구성한다. 각종 임의적 실시태양에서, 상기한 지방산의 양의 개시 이외에 또한 상기한 지방산의 양의 개시 각각에 대해 (즉, 30, 32, 34, 36 중량% 등의 각각에 대해), 수지는 추가로 반응물에 존재하는 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀 화합물의 양에 의해 설명된다. 한 실시태양에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀 화합물은 수지를 형성하는데 사용되는 유일한 페놀 화합물이다. 관련된 실시태양에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성인 페놀 화합물은 페놀 화합물들의 혼합물의 총 중량의 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상, 또는 35 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상, 또는 45 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 85 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상을 구성한다. 페놀은 본 발명의 이러한 면 및 다른 면에 사용하기 위한 바람직한 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀 화합물이다.

또다른 면에서, 본 발명은 수지산 (예를 들면, 로진), 지방산, 페놀 화합물 및 알데히드를 포함하는 반응물을 고온으로 취하는 것을 포함하는 방법에 의해 생산되는 수지를 제공한다. 본 발명의 이러한 면에서, 지방산의 일부 또는 전부는 모노머이다. 한 실시태양에서, 수지를 형성하는데 사용되는 지방산의 전부가 모노머이다. 관련된 실시태양에서, 지방산은 지방산들의 혼합물이며, 혼합물의 적어도 일부는 모노머에서 유래된다. 임의로, 페놀 화합물의 일부 또는 전부는 삼- 또는 그 이상의 관능성이며, 즉 페놀 화합물의 일부 또는 전부는 알데히드와 반응성인 자리를 3개 이상 갖는다. 사실상, 한 실시태양에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀 화합물은 수지를 형성하는데 사용되는 유일한 페놀 화합물이다. 관련된 실시태양에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀 화합물은 페놀 화합물들의 혼합물의 총 중량의 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상, 또는 35 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상, 또는 45 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 85 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상을 구성한다. 페놀은 알데히드와의 반응성 면에서 3 이상의 관능기를 갖는 바람직한 페놀 화합물이다.

또다른 면에서, 본 발명은 지방산, 수지산, 페놀 화합물 및 알데히드를 포함하는 반응물을 고온에 노출시키는 것을 포함하는 방법에 의해 생산되는 수지를 제공한다. 본 발명의 이러한 면의 3개의 별개의 실시태양에서, i) 지방산의 적어도 일부가 분지쇄 모노카르복실산이며; ii) 지방산의 적어도 일부가 환식 지방산이며; iii) 분지쇄 및 환식 지방산 둘다가 지방산에 존재한다. 바람직한 실시태양에서, 지방산의 적어도 일부는 모노머이며, 모노머는 분지쇄 지방산 및 환식 지방산 둘다를 포함한다. 다시, 바람직하지만 임의적인 실시태양에서, 페놀 화합물의 일부 또는 전부는 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성이며, 예를 들어 페놀 화합물의 일부 또는 전부는 페놀이다. 실시태양 i), ii) 및 iii) 각각의 경우, 본 발명은 수지를 형성하는데 사용되는 페놀 화합물의 전부가 적어도 삼관능성이며, 페놀이 적어도 삼관능성인 바람직한 페놀 화합물이라는 것을 임의로 제공한다. 또한, 실시태양 i), ii) 및 iii) 각각의 경우, 본 발명은 적어도 삼관능성인 페놀 화합물이 수지를 형성하는데 사용되는 페놀 화합물들의 혼합물의 총 중량의 5 중량% 이상, 또는 (추가의 실시태양에서) 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상, 또는 35 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상, 또는 45 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 85 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상을 구성한다는 것을 임의로 제공한다.

다른 면에서, 본 발명은 로진, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하며, 여기서 (a) 적어도 삼관능성인 페놀 화합물이 수지를 형성하는데 사용되는 모든 페놀 화합물의 25 중량% 이상을 구성

하며; 및(또는) (b) 지방산이 나열된 반응물의 중량의 5% 이상을 구성하며, 수지가, 지방산의 일부 또는 전부가 로진 내의 수지산으로 대체된 상응하는 수지의 연화점과 동일하거나 그보다 높은 연화점을 갖는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법을 제공한다. 따라서, 본 발명은 로진, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하며, 여기서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물이 수지를 형성하는데 사용되는 모든 페놀 화합물의 25 중량% 이상을 구성하는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 로진, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하며, 여기서 지방산이 나열된 반응물의 중량의 5% 이상을 구성하며, 수지가, 지방산의 일부 또는 전부가 로진 내의 수지산으로 대체된 상응하는 수지의 연화점과 동일하거나 그보다 높은 연화점을 갖는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는 방법을 제공한다.

또다른 면에서, 본 발명은 수지산, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 이러한 면에서, 지방산은 나열된 반응물의 중량의 5% 이상을 구성하며, 수지는 지방산의 일부 또는 전부가 수지산으로 대체된 것을 제외하고는 동일한 상황하에서 제조된 상응하는 수지와 동일하거나 그보다 큰 연화점을 갖는다. 즉, 본 발명은 로진-페놀 수지의 제조에 사용되는 수지산의 일부가 지방산으로 대체되지만, 수지의 연화점은 감소되지 않고 심지어는 증가될 수 있는 수지 형성 방법을 제공한다. 관련된 면에서, 본 발명은 수지산, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 이러한 관련된 면에서, 지방산은 나열된 반응물의 중량의 10% 이상을 구성하며, 수지는 110 ℃ 이상의 연화점을 갖는다.

본 발명의 수지를 제조하는데 포함될 수 있는 임의적 반응물은 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물, 예를 들면, 말레산 무수물, 및(또는) 폴리올, 예를 들면 펜타에리트리톨을 포함한다. 상기한 바와 같이, 바람직한 페놀 화합물은 페놀이다. 바람직한 알데히드는 파라포름알데히드이다. 또다른 임의적 수지 형성 성분은 알칼리 금속염, 예를 들면 염의 양이온이 2가인 알칼리 금속염이다. 본 발명에 대한 수지산의 적합한 공급원은 톨유 로진, 검 로진, 우드 로진 및 그의 조합물을 포함한다. 수지산 또는 로진은 수지 형성 반응에 이용되기 전에 예비처리될 수 있으며, 예를 들면 그것은 에스테르화 또는 말레인산염화 (maleated)될 수 있다.

다른 실시태양에서, 본 발명은 본원에서 위와 그밖에 기재된 바와 같은 반응물을 본 발명의 리소그래피 잉크 수지를 생산하도록 고온에서 반응시키는 것을 포함하는 개선된 방법에 의해 제조된 리소그래피 잉크 수지를 제공한다.

또다른 실시태양에서, 본 발명은 본원에서 위와 그밖에 기재된 바와 같은 반응물을 본 발명의 그라비아 잉크 수지를 생산하도록 고온에서 반응시키는 것을 포함하는 개선된 방법에 의해 제조된 그라비아 잉크 수지를 제공한다.

또다른 실시태양에서, 본 발명은 본원에 기재된 방법에 의해 제조된 수지 및 적합한 용매를 포함하는 바니시를 제공한다. 적합한 용매는 방향족 탄화수소, 예를 들면 벤젠, 톨루엔 및 크실렌, 및 헵탄과 나프타와 같은 지방족 용매이다. 바니시는 통상적으로 중량 기준으로 25-50% 범위의 수지 고형분을 갖는다.

다른 면에서, 본 발명은 임의로 그라비아 또는 리소그래피 인쇄를 위해 제제화된, 본 발명의 수지 및 착색제, 예를 들면 안료를 포함하는 인쇄용 잉크를 제공한다.

따라서, 본 발명은 지방산, 수지산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하는 반응물로부터 수지를 형성하는 방법을 제공한다. 그 방법은 반응물을 고온에서 수지를 형성하기에 충분한 시간 동안 유지하는 것을 포함한다. 바람직한 실시태양에서, 적어도 삼관능성인 페놀 화합물은 수지를 형성하는데 사용되는 모든 페놀 화합물의 25 중량% 이상을 구성하거나, 또는 지방산은 나열된 반응물의 중량의 5% 이상을 구성하며, 수지는 105 ℃ 이상의 연화점을 갖는다.

본 발명의 이들 및 다른 면은 다음의 상세한 설명을 참고로 할때 명확해질 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 인쇄용 잉크에서 결합제로서 유용한 수지의 제조 방법을 제공한다. 본원에 사용된 용어 "결합제"는 본원에 설명된 반응의 생성물(들)을 의미한다. 이들 생성물은 출발 물질보다 더 큰 분자량을 가질 것이며, 또한 중합체로서 칭해질 수도 있다. 이들 수지/중합체 생성물은 잉크 및 코팅에 특히 유용하며, 이 경우에 예를 들어, 안료를 습윤시키고, 분산시키고 및(또는) 안정시키는 제제로서, 또는 인쇄 기판에 안료를 점착시키는 제제로서 하나 이상의 기능을 한다. 그들은 추가로,

또는 대안적으로, 잉크의 2종 이상의 다른 성분 사이에 상용성을 제공하기 위해 잉크에 포함될 수 있다. 결합제는 필름 형성 특성을 제공하며 예를 들면, 인쇄 제품의 광택을 개선시킬 수 있다. 이것이 본 발명의 결합제가 잉크 또는 코팅 배합물에 포함될 수 있는 몇가지 예시적인 이유이다.

한 면에서, 본 발명의 수지는 그의 제조 방법 면에서 특징화된다. 특히, 수지는 함께 반응되어 생성물 수지를 형성하는 반응물 면에서 특징화된다. 놀랍게도, 지방족 용매 중의 탁월한 용해도를 가진 수지는 제제 중에 고반응성 페놀 화합물 및 지방산을 포함시켜 수지산 변형 페놀 수지를 형성함으로써 제조될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 다른 면에서, 놀랍게도 고도로 분지되거나 환식인 지방산을 수지산, 페놀 화합물 및 알데히드와 함께 사용하면 수지의 제조에 유리하게 사용될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 수지는 수지산 및 알데히드와 배합된, 고반응성 페놀 화합물 및 분지쇄/환식 지방산 둘다로부터 생산된다.

아래에 더욱 상세히 논의된 바와 같이, 수지산 변형 페놀 수지는 수지산, 지방산, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀 화합물 및 알데히드를 함께 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 지방산은 모노머 (지방산 이량체화 방법으로부터 유도됨)일 수 있다. 반응 혼합물은 임의로 α,β-올레핀계 불포화 카르복실산(들) 또는 무수물(들) 및 폴리올(들)을 포함할 수 있다. 수지는 용매 중에 용해되어 바니시를 형성할 수 있다. 바니시는 리소그래피 또는 그라비아 인쇄용 잉크의 성분으로서 사용될 수 있다.

본 발명의 설명에서, 단어 "a"는 하나 이상의 대상 물체를 의미한다. 예를 들면, "수지산"은 예를 들면, 그의 정확한 구조면에서 상이할 수 있는 하나 이상의 수지산을 지칭한다. 마찬가지로 "로진"은 하나 이상의 로진 유형, 예를 들면 우드 로진, 검 로진, 톨유 로진 등을 지칭한다. 또한, 본 발명의 수지가 잉크 제제에서 결합제로서 특히 유용하므로, 본 발명의 수지는 본원에서 "결합제"로서 칭해질 수 있다. 용어 "결합제"는 때로는 수지 자체를 의미하는 것으로 사용되며, 여기서 용어 "결합제"는 수지의 용도 또는 수지 특성의 언급에 대한 제한으로 해석되지 않음을 이해하여야 한다.

A. 반응물

한 면에서, 본 발명의 수지는 지방산, 수지산, 알데히드 및 페놀 화합물을 포함하며, 다음 기준 중 하나 이상에 부합되는 반응물로부터 제조된다:

a) 지방산은 분지쇄 지방산을 포함하고;

b) 지방산은 환식 지방산을 포함하고;

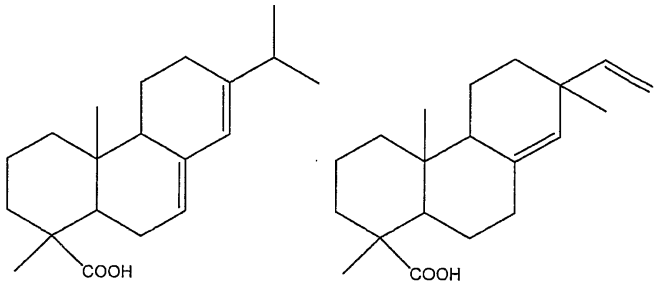
c) 페놀 화합물은 알데히드 또는 그의 반응성 등가물과의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물이거나 그것을 포함한다.

따라서, 본 발명의 7가지 다른 구별되는 면에서, 수지는 각각이 상기 정의된 a)가 되는; 또는 b)가 되는; 또는 c)가 되는; 또는 a)와 b)가 되는; 또는 a)와 c)가 되는; 또는 b)와 c)가 되는; 또는 a)와 b)와 c)가 되는, 수지산, 지방산, 페놀 화합물 및 알데히드로부터 제조된다. 본원에서 그밖에 상세히 논의된 바와 같이, 본 발명의 각종 실시태양에서는 최소량의 특정 성분이 반응물에 존재하고(하거나) 특정 수지 (또는 바니시 또는 잉크) 특성이 수지에 존재하는 것이 더 요구될 수 있다.

본 발명의 수지 및 그의 제조 방법을 더 설명하기 전에, 각각의 필요한 반응물, 및 많은 임의적 반응물이 설명될 것이다.

1. 수지산

수지산은 모노카르복실 디테르펜산에 관해 사용되는 업계의 용어이다 [예를 들면, Simonsen, J.; Barton, D.H.R., The Terpenes, Vol. III, Cambridge University Press, Cambridge (1952); and Hanson, J.R., Natural Prod. Reports 5:211 (1988) 참조]. 수지산의 2가지 통상적인 유형은 각각이 3개의 연결되는 6원 고리를 갖는 아비에탄형 및 피마란/이소피마란형 수지산이다. 2개의 융합된 6원 고리를 갖는 라브단형 수지산은 수지산의 또다른 공지된 종류이다. 예시적인 수지산은, 제한되는 것은 아니지만 아비에트산 (CAS # 514-10-3, 하기 구조식 (1) 참조); 코문산 (CAS # 1231-35-2); 데히드로아비에트산 (CAS # 1740-19-8); 이소피마르산 (CAS # 5835-26-7); 레보피마르산 (CAS # 79-54-9); 네오아비에트산 (CAS # 471-77-2); 팔루스트르산 (CAS # 1945-53-5); 피마르산 (CAS # 127, 27-5, 하기 구조식 (2) 참조); 및 산다라코피마르산 (CAS # 471-74-9)을 포함한다.



(1) (2)

수지산은 초기에는 식물 성분으로서 발견되었으며 현재는 통상적으로 소나무로부터 얻어진다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 수지산의 예시적인 공급원은 아래에 제공된다.

본원에 사용된 용어 "수지산"은 예를 들어 문헌 [Simonsen, J.; Barton, D.H.R., The Terpenes, Vol. III, Cambridge University Press, Cambridge (1952)]으로부터 통상적으로 수지산으로 알려진 모노카르복실산 디테르펜산을 포함한다. 한 면에서, 본 발명의 결합제의 제조에 사용되는 수지산은 나무로부터 얻어진, 임의로 다른 재료와 혼합된, 이들 모노카르복실산 디테르펜산의 혼합물이다.

수지산, 또는 수지산 함유 재료 (예를 들면, 로진)는 본 발명의 수지 형성 반응에서 지방산, 페놀 화합물 및 알데히드와 함께 사용되기 전에 예비-처리 또는 예비-반응될 수 있다. 따라서, 본원에 사용된 용어 "수지산" 및 "로진"은 아래에 간단하게 예시되고 논의된 바와 같은, 이들 모노카르복실산 디테르펜산의 유도체 및 반응 생성물을 포함할 것이다. 용어 "수지산"은 또한 약간의 수지산을 함유하는 조성물을 포함하는 것으로 의도된다. 각종 임의적 실시태양에서, 수지산 함유 조성물은 중량% 기준으로 10% 이상, 또는 20% 이상, 또는 30% 이상, 또는 40% 이상, 또는 50% 이상, 또는 60% 이상, 또는 70% 이상, 또는 75% 이상, 또는 80% 이상, 또는 85% 이상, 또는 90% 이상, 또는 95% 이상의 수지산을 함유한다. 수지산 유도체 및 반응 생성물에 관한 추가의 상세한 내용은 예를 들어 문헌 [Soltes, E.J. and Zinkel, D.F. "Chemistry of Rosin" Chap 9 of Naval Stores, Zinkel, D.F. and Russell, J. eds., Pulp Chemicals Association, New York, NY, 1989]에 기재되어 있다.

a. 염

수지산의 카르복실산 기는 염 형태로 변환될 수 있다. 이들 염 형태는 본 발명에 따른 "수지산"으로 간주되며, 본원에서 특별하게 수지산 염으로서 칭해질 수 있다. 수지산 염 내의 예시적인 상대이온은, 제한되는 것은 아니지만 1가 및 2가 금속, 예를 들면 나트륨, 칼륨, 아연, 마그네슘 및 칼슘의 양이온을 포함한다. 이들 상대이온의 공급원은, 제한되는 것은 아니지만 산화 칼슘, 수산화 칼슘, 산화 마그네슘 및 수산화 마그네슘을 포함한다. 수지산염을 형성하기 위해 수지산을 금속염, 금속 산화물 등으로 중화하는 방법은 당업계에 공지되어 있다. 그러한 반응의 생성물은 때로는 수지산 비누로서 칭해진다. 수지산은 로진 내에 존재할 수 있으며, 따라서 로진 비누는 본 발명에 따른 수지산 비누의 공급원이다. 또한, 로진 비누는 본 발명의 "로진"으로 간주된다.

b. 에스테르

수지산의 카르복실산 기는 에스테르화 반응에 참여하여 에스테르로 변환될 수 있다. 수지산의 에스테르는 본 발명에 따른 "수지산"이며, 본원에서 특별하게 수지산 에스테르로서 칭해질 수 있다. 수지산은 1가 또는 다가 (폴리올) 분자와 반응하여 카르복실산을 카르복실산 에스테르로 변환시킬 수 있다.

예시적인 1가 분자는, 제한되는 것은 아니지만 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 및 2-에틸헥산올을 포함한다.

폴리올로서 알려지기도 한 예시적인 다가 분자는, 제한되는 것은 아니지만 C_2-C_{36} 2가 화합물, C_3-C_{36} 3가 화합물, C_5-C_{36} 4가 화합물, C_5-C_{36} 5가 화합물 및 C_6-C_{36} 6가 화합물을 포함한다. 특정 폴리올은, 제한되는 것은 아니지만 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 부탄디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리에틸올프로판, 펜타에리트리톨 및 탄수화물 유래된 다가 분자, 예를 들면 이량체화 트리메틸올프로판 및 이량체화 펜타에리트리톨을 포함한다. 수지산이 폴리올과 에스테르화 반응될 때, 폴리올의 하나 이상의 히드록실기는 에스테르화 반응에 포함되며, 즉 수지산 에스테르는 폴리올로부터의 잔류 히드록실기를 함유하거나 함유하지 않을 수 있다.

수지산 에스테르의 유형은 당업계에 알키드 (alkyd) 수지로서 알려져 있다. 알키드 수지는 수지산, 지방산 트리글리세리드, 이산 (예를 들면, 이소프탈산) 및 폴리올 (예를 들면, 글리세린)의 반응에 의해 제조될 수 있다. 본원에서 수지산 알키드로서 칭해지는 알키드 형성 반응물로서 수지산을 사용하는 많은 다른 알키드 배합물이 있다. 수지산 알키드는 본원에서 사용된 그 용어로서의 "수지산"이다.

수지산은 로진 내에 존재할 수 있으며, 따라서 로진 에스테르는 본 발명에 따른 수지산 에스테르의 공급원이다. 또한, 로진 에스테르는 본 발명의 "로진"으로 간주된다. 로진 및 수지산을 1가 및 다가 화합물로 에스테르화하는 방법은 당업계에 공지되어 있다.

c. 부가물

수지산은 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물과 디엘스-알더 및(또는) 엔-유형 반응을 할 수 있으며, 이들 반응 생성물은 본원에서 수지산 부가물로서 칭해질 것이다. 수지산 부가물은 본원에 사용된 용어 "수지산"의 범위내에 포함된다.

예시적인 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물은, 제한되는 것은 아니지만 말레산 무수물, 푸마르산, 푸마르산의 모노(C_1-C_{12} 알킬) 에스테르, 푸마르산의 디(C_1-C_{12} 알킬) 에스테르, 아크릴산, 아크릴산의 C_1-C_{12} 알킬 에스테르, 메타크릴산, 메타크릴산의 C_1-C_{12} 알킬 에스테르, 이타콘산 및 이타콘산의 C_1-C_{12} 알킬 에스테르를 포함한다. 본원에 사용된 "알킬"은 C-C 및 C-H 단일 결합 만을 함유하는 1가 탄화수소 라디칼 기 (즉, 히드로카르빌 1가 라디칼)를 지칭하며, "탄화수소"는 탄소 및 수소 원자 만을 함유하는 임의의 분자 구조 도메인을 지칭하며, "알케닐"은 하나 이상의 C=C 이중 결합을 함유하는 히드로카르빌 1가 라디칼을 지칭하며, "알키닐"은 하나 이상의 C≡C 삼중 결합을 함유하는 히드로카르빌 1가 라디칼을 지칭한다.

로진은 수지산의 공급원으로서 작용할 수 있으며, 로진 부가물은 본 발명의 수지산 부가물의 공급원이다. 로진 부가물은 용어 "로진" 및 "수지산"의 영역내에 드는 것으로 간주될 것이다. 수지산 (예를 들면, 로진)과 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물 사이의 부가 반응은 당업계에 공지되어 있으며, 수지산 및 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물을 반응 형성 온도, 예를 들면 약 150 ℃로 가열함으로써 일어날 수 있다.

d. 이량체

산 조건 및 고온하에서, 수지산은 자체적으로 반응하여 이량체화 생성물을 형성한다. 일부 삼량체화 등의 반응이 또한 이량체화 방법 중에 일어나지만, 전형적으로 이량체화 생성물이 가장 많이 형성된다. 수지산에 대한 강한 열 및(또는) 강산의 작용은 때로는 수지산의 "중합"으로서 칭해진다. 이 반응으로부터의 생성물(들)은 본원에서 수지산 이량체로서 칭해질 것이며, 여기서 수지산 이량체는 본 발명의 "수지산"이다. 로진은 수지산에 대한 공급원을 제공할 수 있다. 이 경우에, 중합된 로진은 중합된 수지산의 공급원을 제공할 수 있다. 또한, 중합된 로진은 본원에 사용된 용어 "로진"의 범위 내에 드는 것으로 간주된다.

e. 이성체

수지산은 이성화 수지산을 생산하는 각종 반응 조건에 노출될 수 있다. 이성화 수지산은 예를 들면, 원래 수지산과 다른 이중 결합 배위를 갖는다. 온도 및(또는) 산 (예를 들면, 루이스산 또는 브뢴스테드산)은 수지산 이성화에 대한 적합한 조건이다. 이성화 조건에 대한 노출시에, 천연이 아닌 수지산이 생산될 수 있지만, 이성화 조건은 수지산을 하나의 천연 구조로부터 다른 천연 구조로 변환시킬 수도 있다. 수지산을 이성화 조건에 노출시킴으로써 형성된 이성체(들)는 본원에 사용된 용어 "수지산"의 범위 내에 드는 수지산 이성체를 생산한다. 수지산 이성화를 얻기 위한 반응 조건은 당업계에 공지되어 있다. 로진은 수지산 공급원을 제공할 수 있다. 이 경우에, 이성화 로진은 이성화 수지산의 공급원을 제공할 수 있다. 이성화 로진은 본원에 사용된 용어 "로진"의 범위 내에 드는 것으로 간주된다.

f. 수소화

수지산은 산에 존재하는 이중 결합(들)을 감소시키기 위해 수소 가스에 노출될 수 있다. 전형적으로, 탄소 상의 팔라듐 또는 라네이 니켈과 같은 촉매는 고온 및 고압과 함께 수지산의 효율적인 수소화를 실시하는데 이용된다. 수지산의 수소화로부터의 반응 생성물(들)은 본원에서 수소화 수지산으로 칭해질 것이며, 수소화 수지산은 본원에 사용된 그 용어의 의미 내에 드는 "수지산"이다. 수지산의 수소화는 당업계에 공지되어 있다.

수소화 수지산, 예를 들면 수소화 로진이 본 발명의 실시에 이용될 수 있긴 하지만, 수지산의 전부가 완전 포화되지 않는 것이 바람직하다. 수지산 내의 불포화의 존재는 수지산과 페놀 화합물 및(또는) 알데히드 및(또는) 그들 사이의 반응 생성물 사이에서 반응이 일어나도록 하기 위해 필요한 것으로 고려된다. 따라서, 수소화 수지산 또는 로진이 본 발명의 실시에 이용되는 경우, 일부 불포화 수지산 또는 로진이 또한 반응 혼합물에 존재하는 것이 바람직하다.

그러나, 수소화가 수지산 + 지방산 + 알데히드 + 페놀 화합물의 반응 생성물에 적용될 수 있다. 이 반응 생성물의 수소화는 수지의 안정성을 증가시키는 경향이 있으며, 증가된 수지 안정성이 특히 중요한 경우는 비-착색 생성물, 예를 들면 오버프린트 바니시이다. 따라서, 한 면에서 본 발명은 수소화에 의해 임의로 후처리된 본 발명의 수지를 포함하는 오버프린트 바니시를 제공한다. 또한, 본 발명은 수지 및 그의 제조 방법을 제공하며, 여기서 본원에 기재된 수지산 + 지방산 + 알데히드 + 페놀 화합물은 반응되어 수지를 형성하며, 수지는 수소화에 의해 후처리된다.

g. 탈수소화/불균등화 반응

많은 수지산은 2개의 이중 결합을 갖는다. 각각 0 및 3개의 이중 결합을 가진 수지산을 제공하기 위한, 하나의 수지산으로부터 다른 수지산으로의 수소의 전달은 탈수소화/불균등화 반응으로서 칭해진다. 전형적으로, 탄소 상의 금속 촉매 (예를 들면, 금속이 팔라듐, 백금 또는 니켈일 수 있음)는 탈수소화/불균등화 반응을 촉진시키는데 이용된다. 그러나, 수지산의 탈수소화/불균등화 반응을 촉진시키는 다른 반응 조건이 또한 당업계에 공지되어 있다. 이 반응에서의 생성물(들)은 불균등화 수지산으로 칭해질 수 있으며, 이들 생성물(들)은 본원에 사용된 이 용어의 의미 내에 드는 "수지산"이다. 그러나, 불균등화 수지산은 본 발명의 수지 형성 반응 혼합물에 존재하는 유일한 수지산이 아닌 것이 바람직하다.

상기한 바는 각각 본원에 사용된 용어 "로진" 및 "수지산"의 범위 내에 포함되는 로진 및 수지산 유도체 및 반응 생성물의 예시이다. 본 발명은 수지산, 지방산, 페놀 및 알데히드로부터 제조되는 인쇄용 잉크를 위한 수지상 결합제를 제공한다. 수지산 유도체가 페놀 및 알데히드와 반응성이 있기만 하면, 그것은 본원에 사용되는 "수지산"의 범위 내에 포함될 수 있다. 용어 "천연 수지산"은 천연이거나 비처리 또는 비변형된 로진에서 발견되는 수지산, 예를 들면 아비에트산, 코문산, 데히드로아비에트산, 이소피마르산, 레보피마르산, 네오아비에트산, 팔루스트르산, 피마르산, 산다라코피마르산 등을 의미하는데 사용될 것이다. 용어 "천연 로진"은 화학적으로 변형되거나 처리되지 않은 로진을 의미하는데 사용될 것이다.

수지산은 본 발명의 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 1-85 중량%를 구성한다. 임의적 실시태양에서, 수지산은 본 발명의 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 85 중량% 이하, 또는 80 중량% 이하, 또는 75 중량% 이하, 또는 70 중량% 이하, 또는 65 중량% 이하, 또는 60 중량% 이하, 또는 10-85 중량%, 또는 10-80 중량%, 또는 10-75 중량%, 또는 10-70 중량%, 또는 10-65 중량%, 또는 10-60 중량%, 또는 20-85 중량%, 또는 20-80 중량%, 또는 20-75 중량%, 또는 20-70 중량%, 또는 20-65 중량%, 또는 20-60 중량%, 또는 25-85 중량%, 또는 25-80 중량%, 또는 25-75 중량%, 또는 25-70 중량%, 또는 25-65 중량%, 또는 25-60 중량%, 또는 30-85 중량%, 또는 30-80 중량%, 또는 30-75 중량%, 또는 30-70 중량%, 또는 30-65 중량%, 또는 30-60 중량%, 또는 35-85 중량%, 또는 35-80 중량%, 또는 35-75 중량%, 또는 35-70 중량%, 또는 35-65 중량%, 또는 35-60 중량%, 또는 40-85 중량%, 또는 40-80 중량%, 또는 40-75 중량%, 또는 40-70 중량%, 또는 40-65 중량%, 또는 40-60 중량%, 또는 45-85 중량%, 또는 45-80 중량%, 또는 45-75 중량%, 또는 45-70 중량%, 또는 45-65 중량%, 또는 45-60 중량%를 구성한다.

바람직한 실시태양에서, 로진은 수지산의 공급원으로서 이용되며, 로진은 본 발명의 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 85 중량% 이하, 또는 80 중량% 이하, 또는 75 중량% 이하, 또는 70 중량% 이하, 또는 65 중량% 이하, 또는 60 중량% 이하, 또는 10-85 중량%, 또는 10-80 중량%, 또는 10-75 중량%, 또는 10-70 중량%, 또는 10-65 중량%, 또는 10-60 중량%, 또는 20-85 중량%, 또는 20-80 중량%, 또는 20-75 중량%, 또는 20-70 중량%, 또는 20-65 중량%, 또는 20-60 중량%, 또는 25-85 중량%, 또는 25-80 중량%, 또는 25-75 중량%, 또는 25-70 중량%, 또는 25-65 중량%, 또는 25-60 중량%, 또는 30-85 중량%, 또는 30-80 중량%, 또는 30-75 중량%, 또는 30-70 중량%, 또는 30-65 중량%, 또는 30-60 중량%, 또는 35-85 중량%, 또는 35-80 중량%, 또는 35-75 중량%, 또는 35-70 중량%, 또는 35-65 중량%, 또는 35-60 중량%, 또는 40-85 중량%, 또는 40-80 중량%, 또는 40-75 중량%, 또는 40-70 중량%, 또는 40-65 중량%, 또는 40-60 중량%, 또는 45-85 중량%, 또는 45-80 중량%, 또는 45-75 중량%, 또는 45-70 중량%, 또는 45-65 중량%, 또는 45-60 중량%를 구성한다.

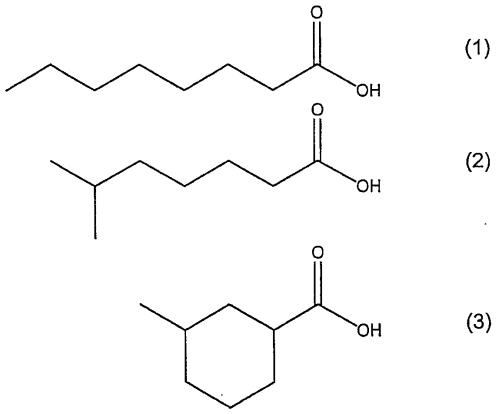
바람직한 실시태양에서, 수지산은 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 약 45-60 중량%를 구성한다. 또다른 바람직한 실시태양에서, 로진은 수지산의 공급원으로서 작용하며 로진은 반응물의 총 중량의 약 45-60 중량%를 구성한다.

2. 지방산

용어 "지방산"은 화학식 R^1-COOH (여기서, R^1은 6개 이상의 탄소의 탄화수소 기임)의 화합물, 및 그의 유도체 및 유사체를 의미한다. 용어 탄화수소는 수소와 탄소 원자 만을 함유하는 임의의 분자 구조를 의미한다. 탄화수소 기는 포화 (즉, 이중 또는 삼중 탄소-탄소 결합을 함유하지 않음)되거나, 불포화 수에 제한없이 불포화 (즉, 1개 이상의 이중 또는 삼중 탄소-탄소 결합을 함유함)될 수 있다. R^1은 독립적으로 그의 탄화수소 사슬 배위에 의해 직쇄로, 분지쇄로 또는 환식으로 특징화될 수 있으며, 또한 R^1 기에 존재하는 탄소의 수 면에서 특징화될 수 있다.

본 발명의 각종 면에서, 지방산은 12-28, 또는 14-28, 또는 16-28, 또는 18-28, 또는 12-22, 또는 14-22, 또는 16-22, 또는 18-22, 또는 12-20, 또는 14-20, 또는 16-20, 또는 18-20 탄소 원자를 갖는 지방산을, 지방산의 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상의 정도까지 포함하거나 또는 전적으로 그러한 지방산으로 이루어진다. 임의로, 지방산은 실온에서 액체이거나, 또는 100 ℃ 미만의 융점을 갖는다. 임의로, 지방산은 지방산 구조, 예를 들면 TOFA 및 모노머의 혼합물이다.

용어 "직쇄", "분지쇄" 및 "환식"이 당업계의 숙련자에게 잘 알려져 있긴 하지만, 더 명확하게 하기 위해 직쇄 (구조식 (1)), 분지쇄 (구조식 (2)) 및 환식 (구조식 (3))인 탄화수소 기를 가진 C8 지방산 (즉, 총 8개의 탄소를 가진 지방산)의 예가 아래에 도시되어 있다:



R^1이 14개 이상의 탄소 원자의 사슬인 지방산은 주로 "장쇄 모노카르복실산" 또는 "장쇄 지방산"으로 공지되어 있다. 본 발명의 한 면에서, 본 발명의 수지를 제조하는데 사용되는 지방산은 장쇄 지방산이거나 장쇄 지방산을 포함한다. 예시적인 장쇄 지방산은 제한되는 것은 아니지만, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 히드록시스테아르산 및 아라키드산과 같은 포화산; 및 제한되는 것은 아니지만, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 아라키돈산과 같은 불포화산; 및 그의 혼합물을 포함한다. 바람직한 실시태양에서, 환식 지방산은 상기 구조식 (3)에 나타낸 것과 같은 단일 고리를 갖는다. 그러나, 환식 지방산은 또한 사슬내에 분지점을 포함할 수도 있다. 바람직한 실시태양에서, 분지쇄 지방산은 비환식이다. 바람직한 면에서, 지방산 반응물은 분지쇄 지방산 또는 환식 지방산, 또는 분지쇄 지방산과 환식 지방산의 조합물을 포함한다. 임의적 면에서, 지방산 반응물은 직쇄 지방산을 더 포함한다.

지방산은 화학식 R^1-COOH의 화합물의 유도체 또는 유사체일 수 있다. 지방산 유사체는 하나 이상의 원자가 다른 원자로 대체되지만, 결과 화합물은 여전히 지방 특징을 수지에 제공하는 능력을 갖는 화합물을 의미한다. 예를 들면, 히드록실 치환된 지방산은 지방산 유사체이며, 리시놀레산 (12-히드록시스테아르산으로도 알려짐)은 이러한 유형의 지방산 유사체의 예이다.

지방산 유사체는 지방산의 화학적 구조를 변화시키는 일부 종류의 화학적 처리를 했지만, 이 화학 처리 생성물은 여전히 본 발명의 수지에 지방 특징을 제공하는 능력을 갖는 지방산이다. 다음은 예시적인 지방산 유도체이다.

a. 염

지방산의 카르복실산 기는 염 형태로 변환될 수 있다. 이들 염 형태는 본 발명에 따른 "지방산"으로 간주되며, 본원에 특별하게 지방산 염으로서 칭해질 수 있다. 지방산 염 내의 예시적인 상대이온은, 제한되는 것은 아니지만 나트륨, 칼륨, 아연, 마그네슘 및 칼슘을 포함한다. 이들 상대이온의 공급원은, 제한되는 것은 아니지만 산화 칼슘, 수산화 칼슘, 산화 마그네슘 및 수산화 마그네슘을 포함한다. 지방산염을 형성하기 위해 지방산을 금속염, 금속 산화물 등으로 중화하는 방법은 당업계에 공지되어 있다. 그러한 반응의 생성물은 때로는 지방산 비누로서 칭해진다.

b. 에스테르

지방산의 카르복실산 기는 에스테르화 반응에 참여하여 에스테르로 변환될 수 있다. 지방산의 에스테르는 본 발명에 따른 "지방산"이며, 본원에서 특별하게 지방산 에스테르로서 칭해질 수 있다. 지방산은 1가 또는 다가 (폴리올) 분자와 반응하여 카르복실산을 카르복실산 에스테르로 변환시킬 수 있다.

예시적인 1가 분자는, 제한되는 것은 아니지만 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 및 2-에틸헥산올을 포함한다.

폴리올로서 알려지기도 한 예시적인 다가 분자는, 제한되는 것은 아니지만 C_2-C_{36} 2가 화합물, C_3-C_{36} 3가 화합물, C_5-C_{36} 4가 화합물, C_5-C_{36} 5가 화합물 및 C_6-C_{36} 6가 화합물을 포함한다. 특정 폴리올은, 제한되는 것은 아니지만 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 부탄디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리에틸올프로판, 펜타에리트리톨, 탄수화물, 이량체화 트리메틸올프로판 및 이량체화 펜타에리트리톨을 포함한다. 지방산이 폴리올과 에스테르화 반응될 때, 폴리올의 하나 이상의 히드록실기는 에스테르화 반응에 포함되며, 즉 지방산 에스테르는 폴리올로부터의 잔류 히드록실기를 함유하거나 함유하지 않을 수 있다. 따라서, 본 발명의 "지방산"은 약간의 히드록실기를 함유할 수 있다.

지방산을 1가 및 다가 화합물과 에스테르화 반응시키는 방법은 당업계에 공지되어 있다. 많은 지방산 에스테르, 특히 트리글리세리드는 당업계에 공지되어 있으며 상업적으로 이용가능하다. 사실상, 많은 트리글리세리드는 천연 오일 및 지방이다. 그 예로는 땅콩유, 우지, 피마자유, 팜유, 올리브유, 채종유, 대두유, 해바라기유 및 아마인유가 있다.

c. 부가물

불포화 지방산은 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물과 디엘스-알더 및(또는) 엔-유형 반응을 할 수 있으며, 이들 반응 생성물은 본원에서 지방산 부가물로서 칭해질 것이다. 지방산 부가물은 본원에 사용된 용어 "지방산"의 범위 내에 포함된다. 예시적인 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물은, 제한되는 것은 아니지만 말레산 무수물, 푸마르산, 푸마르산의 모노(C_1-C_{12} 알킬) 에스테르, 푸마르산의 디(C_1-C_{12} 알킬) 에스테르, 아크릴산, 아크릴산의 C_1-C_{12} 알킬 에스테르, 메타크릴산, 메타크릴산의 C_1-C_{12} 알킬 에스테르, 이타콘산 및 이타콘산의 C_1-C_{12} 알킬 에스테르를 포함한다. 지방산과 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물 사이의 부가 반응은 당업계에 공지되어 있다.

d. 이량체

산 조건 및 고온하에서, 지방산은 자체적으로 반응하여 이량체화 생성물을 형성한다. 일부 삼량체화 등의 반응이 또한 이량체화 방법 중에 일어나지만, 전형적으로 이량체화 생성물이 가장 많이 형성된다. 지방산에 대한 강한 열 및(또는) 강산의 작용은 때로는 지방산의 중합으로서 칭해진다. 이 반응으로부터의 생성물(들)은 통상적으로 이량체 산, 또는 더욱 간단하게는 이량체로서 칭해진다. 이량체 산은 본 발명의 "지방산"이다. 이 중합 반응의 부산물은 지방산의 혼합물인 모노머로 불리운다. 한 면에서, 모노머는 본 발명의 수지를 형성하는데 사용되는 일부 또는 전부의 지방산을 제공한다.

e. 이성체

불포화 지방산은 이성화 지방산을 생산하는 각종 반응 조건에 노출될 수 있다. 이성화 지방산은 예를 들면, 원래 지방산과 다른 이중 결합 배위를 갖는다. 온도 및(또는) 산 (예를 들면, 루이스산 또는 브뢴스테드산)은 지방산 이성화에 대한 적합한 조건이다. 지방산을 이성화 조건에 노출시킴으로써 형성된 이성체(들)는 본원에 사용된 용어 "지방산"의 범위 내에 드는 지방산 이성체를 생산한다. 지방산 이성화를 얻기 위한 반응 조건은 당업계에 공지되어 있다.

f. 수소화

불포화 지방산은 산에 존재하는 이중 결합(들)을 감소시키기 위해 수소 가스에 노출될 수 있다. 전형적으로, 탄소 상의 팔라듐 또는 라네이 니켈과 같은 촉매는 고온 및 고압과 함께 지방산의 효율적인 수소화를 실시하는데 이용된다. 불포화 지방산의 수소화로부터의 반응 생성물(들)은 본원에서 포화 지방산으로 칭해질 것이며, 포화 및 불포화 지방산 둘다는 본원에 사용된 그 용어의 의미 내에 드는 "지방산"이다. 지방산의 수소화는 당업계에 공지되어 있다.

용어 "지방산"은 또한 일부 지방산을 함유하는 조성물을 포함하는 것으로 의도된다. 각종 임의적 실시태양에서, 지방산 함유 조성물은 중량% 기준으로 10% 이상, 또는 20% 이상, 또는 30% 이상, 또는 40% 이상, 또는 50% 이상, 또는 60% 이상, 또는 70% 이상, 또는 75% 이상, 또는 80% 이상, 또는 85% 이상, 또는 90% 이상, 또는 95% 이상의 지방산을 함유한다.

본 발명의 각종 면에서, 지방산은 수지 형성 조성물의 총 중량의 85 중량% 이하, 또는 75 중량% 이하, 또는 65 중량% 이하, 또는 50 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하, 또는 30 중량% 이하, 또는 25 중량% 이하, 또는 1-85 중량%, 또는 1-75 중량%, 또는 1-65 중량%, 또는 1-50 중량%, 또는 1-40 중량%, 또는 1-30 중량%, 또는 1-25 중량%, 또는 5-65 중량%, 또는 5-50 중량%, 또는 5-40 중량%, 또는 5-30 중량%, 또는 5-25 중량%, 또는 10-65 중량%, 또는 10-50 중량%, 또는 10-40 중량%, 또는 10-30 중량%, 또는 10-25 중량%, 또는 15-65 중량%, 또는 15-50 중량%, 또는 15-40 중량%, 또는 15-30 중량%, 또는 15-25 중량%를 구성하며, 이들 범위 각각에 대해 모노머는 지방산 모두일 수 있거나, 이전 단락에 기재된 지방산의 임의의 분율일 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 지방산은 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 약 15-25 중량%를 구성한다.

본 발명의 한 면에서, 수지산의 중량 또는 로진의 중량은 반응 혼합물 내의 지방산의 중량을 초과한다. 일반적으로, 지방산의 수준이 수지산의 수준에 비례하게 증가할 때, 결과 수지는 더 낮은 연화점을 갖는 경향이 있다. 따라서, 본 발명의 각종 임의적 실시태양에서, 수지산의 중량 또는 로진의 중량은 반응 혼합물에 존재하는 지방산의 중량보다 10% 이상, 또는 20% 이상, 또는 30% 이상, 또는 40% 이상, 또는 50% 이상, 또는 60% 이상, 또는 70% 이상, 또는 80% 이상, 또는 90% 이상, 또는 100% 이상 더 크다. 임의적인 다른 실시태양에서, 수지산은 수지를 제조하는데 이용되는 수지산 및 지방산의 총 중량의 50% 이상, 또는 55% 이상, 또는 60% 이상, 또는 65% 이상, 또는 70% 이상, 또는 75% 이상, 또는 80% 이상, 또는 85% 이상, 또는 90% 이상, 또는 95% 이상을 구성한다. 임의적 실시태양에서, 로진은 본 발명의 수지를 제조하는데 이용되는 지방산 및 수지산의 총 중량의 50-95%를 구성하고, 지방산은 5-50%를 구성한다. 임의적인 다른 실시태양에서, 로진은 본 발명의 수지를 제조하는데 이용되는 지방산 및 수지산의 총 중량의 60-90%를 구성하고, 지방산은 10-40%를 구성한다. 임의적인 다른 실시태양에서, 로진은 본 발명의 수지를 제조하는데 이용되는 지방산 및 수지산의 총 중량의 65-85%를 구성하고, 지방산은 15-35%를 구성한다.

일반적으로, 반응 혼합물은 상당량의 수지산 및 지방산을 둘다 함유하여야 한다. 본 발명의 각종 임의적 실시태양에서, 로진이 수지산의 공급원으로 작용하고 로진 내에 존재할 수 있는 임의의 지방산을 무시할 때, 지방산은, 로진이 각종 실시태양에서 수지 형성 반응물의 총 중량의 30 중량% 이상, 또는 35 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상, 또는 45 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상을 구성하는 경우 반응물의 총 중량의 5 중량% 이상을 구성한다. 본 발명의 추가의 각종 임의적 실시태양에서, 로진이 수지산의 공급원으로 작용하고 로진 내에 존재할 수 있는 임의의 지방산을 무시할 때, 로진이 각종 실시태양에서 수지 형성 반응물의 총 중량의 30 중량% 이상, 또는 35 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상, 또는 45 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상을 구성하는 경우, 지방산은 반응물의 총 중량의 10 중량% 이상을 구성한다.

지방산은 수지에 지방족 특징을 제공한다. 즉, 반응물 중에 지방산을 포함하면 결과 수지의 지방족 용매 상용성이 증가된다. 이것이 일반적으로 바람직한 결과이긴 하지만, 반응물 중에 지방산을 포함하는 제2 효과는 수지의 연화점이 감소되는 경향이 있는 것이다. 많은 상용 용도의 경우, 수지의 연화점은 약 100 ℃ 이상이어야 하며, 종종 더 높은 연화점, 예를 들면, 105 ℃ 이상, 또는 110 ℃ 이상, 또는 120 ℃ 이상, 또는 130 ℃ 이상 등이 더욱더 바람직하다. 한 면에서, 본 발명은 놀랍게도 여전히 상용으로 바람직한 연화점을 유지하면서 상당량의 지방산이 반응물 중에 포함될 수 있음을 제공한다.

따라서, 한 면에서 본 발명은 수지산, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하며, 여기서 지방산이 나열된 반응물의 중량의 5% 이상을 구성하고, 수지가, 지방산의 일부 또는 전부가 수지산으로 대체되어 제조된 상응하는 수지와 동일하거나 그보다 큰 연화점을 갖는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법을 제공한다. 즉, 본 발명은 로진-페놀 수지의 제조에 사용되는 수지산의 일부가 지방산으로 대체되지만, 수지의 연화점이 감소되지 않고 심지어는 증가될 수 있는 수지 형성 방법을 제공한다. 연화점의 유지는 수지 형성 반응물 중에, 알데히드 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함함으로써 이루어진다. 실용적인 관점에서 보면, 지방산이 수지산보다 훨씬 덜 비싸고, 훨씬 더 이용가능하므로 이는 아주 중요한 발견이다.

따라서, 한 면에서, 본 발명은

(i) 수지산, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하며, 여기서 지방산이 나열된 반응물의 중량의 5% 이상을 구성하고, 수지가, 지방산의 일부 또는 전부가 수지산으로 대체되어 제조된 상응하는 수지와 동일하거나 그보다 큰 연화점을 갖는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법

을 제공한다.

추가의 각종 면에서, 본 발명은 또한

(ii) 수지산, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하며, 여기서 지방산이 나열된 반응물의 중량의 5% 이상을 구성하고, 수지가 105 ℃ 이상의 연화점을 갖는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법;

(iii) 수지산, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하며, 여기서 지방산이 나열된 반응물의 중량의 10% 이상을 구성하고, 수지가 110 ℃ 이상의 연화점을 갖는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법;

(iv) 수지산, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하며, 여기서 지방산이 나열된 반응물의 중량의 15% 이상을 구성하고, 수지가 110 ℃ 이상의 연화점을 갖는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법;

(v) 수지산, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하며, 여기서 지방산이 나열된 반응물의 중량의 5% 이상을 구성하고, 수지가 120 ℃ 이상의 연화점을 갖는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법;

(vi) 수지산, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하며, 여기서 지방산이 나열된 반응물의 중량의 10% 이상을 구성하고, 수지가 120 ℃ 이상의 연화점을 갖는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법; 및

(vii) 수지산, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하며, 여기서 지방산이 나열된 반응물의 중량의 15% 이상을 구성하고, 수지가 120 ℃ 이상의 연화점을 갖는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법

을 제공한다.

상기한 면 (i) 내지 (vii) 각각의 경우, 방법은 임의로 본원에 개시된 하나 이상의 특징 면에서 더 특징화될 수 있다. 예를 들면, 반응물은 폴리올을 더 포함할 수 있다. 또다른 예로서, 반응물은 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물을 더 포함할 수 있다. 또다른 예로서, 반응물은 금속 산화물을 더 포함할 수 있다. 물론, 반응물은 폴리올, α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물 및 금속 산화물 중 2종 이상을 포함할 수 있다. 최종적인 예로서, 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물의 일부 또는 전부가 페놀일 수 있다.

본 발명에 따라서, 반응물이 알데히드와 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함할 때, 수지산과 지방산의 조합물은 상업적으로 바람직한 연화점을 여전히 유지하면서 수지의 제조에 사용될 수 있다. 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물은 예를 들어, 노닐페놀과 같은 알데히드와의 반응성 면에서 이관능성인 페놀 화합물보다 더욱 반응성이 있는 고반응성 물질이다. 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물이 수지의 제조에 사용되는 유일한 페놀 재료로서 사용되고 지방산이 반응물의 총 중량의 약 5-40%를 제공할 때, 페놀 화합물은 바람직하게는 반응물의 총 중량의 약 5-15%, 더욱 바람직하게는 약 7-12%를 제공하며, 바람직한 포름알데히드/페놀 화합물 비는 약 2-4이다. 높은 페놀 화합물 수준에서, 반응물은 바람직하지 않은 겔을 형성하는 경향이 있다. 더 낮은 페놀 화합물 수준에서는, 수지의 연화점이 흔히 전부는 아니지만 많은 상업적 용도에 바람직하지 않은 100 ℃ 미만이다.

일반적으로, 더 많은 지방산의 사용은 바람직하게는 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 더 많은 페놀 화합물의 사용에 의해 수반된다. 예를 들면, 지방산이 반응물의 총 중량의 약 35%를 구성한다면, 7% 페놀 화합물을 가진 반응 혼

합물은, 반응 혼합물이 11% 페놀 화합물을 포함하는 경우 얻어진 것보다 더 낮은 연화점을 가진 수지를 제공하는 경향이 있다. 알데히드 반응성 면에서 이관능성인 페놀 화합물과 알데히드 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물의 조합물을 사용함으로써 반응 혼합물에 존재하는 페놀 화합물의 총량을 증가시킬 수 있다.

일반적으로, 지방산이 반응물의 총 중량의 약 35% 미만이고, 알데히드 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물이 반응물의 총 중량의 약 12% 미만이고, 페놀 화합물에 대한 알데히드의 중량비가 약 3.5 미만인 경우 겔이 덜 형성되는 경향이 있다. 페놀 화합물에 대한 알데히드의 비가 감소될 때, 수지의 연화점을 유지하거나 증가시키기 위해 약간의 말레산 무수물이 반응물 중에 포함될 수 있다. 폴리올, 예를 들면 펜타에리트리톨이 수지의 연화점을 증가시키기 위해 반응물 중에 포함될 수도 있다.

3. 페놀 화합물

페놀 화합물은 방향족 고리에 직접 결합된 히드록실기의 위치에 대해 방향족 고리의 (2개의) 오르토 및 (1개의) 파라 위치에서 포름알데히드 및 다른 알데히드와 반응성이 있다. 본 발명의 수지는 적어도 삼관능성인 페놀 화합물(들)로부터 제조될 수 있다. 즉, 본 발명의 수지를 제조하는데 이용되는 페놀 화합물의 적어도 일부는 방향족 고리에 직접 결합된 히드록실기에 오르토 또는 파라 위치된 3개 이상의 수소 원자를 가질 수 있다.

삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀은 본 발명의 수지 형성 조성물에 바람직한 반응물이다. 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 삼관능성 페놀은 페놀 자체 (모노히드록시벤젠, CAS #108-95-2) 및 m-크레솔, 레조르시놀, m-클로로페놀, 3,5-디메틸페놀 등과 같은 페놀의 메타 치환된 유도체를 포함한다. 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 사관능성 페놀은 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-에탄, 4,4'-디히드록시디페닐술피드, 4,4'-디히드록시디페닐술폰, 4,4'-디히드록시비페닐 등을 포함한다.

한 실시태양에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀은 본 발명의 수지를 제조하는데 사용되는 유일한 페놀 화합물(들)이다. 다른 실시태양에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀은 본 발명의 수지를 제조하는데 사용되는 페놀 화합물의 총 중량의 98 중량% 이상을 구성한다. 본 발명의 다른 실시태양에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀은 수지를 형성하는데 사용되는 페놀 화합물의 혼합물의 총 중량의 5 중량% 이상, 또는 (추가의 실시태양에서) 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상, 또는 35 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상, 또는 45 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 85 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상을 구성한다.

적어도 삼관능성인 페놀 화합물은 일- 및(또는) 이관능성 페놀 화합물, 즉 페놀 히드록실 기에 대해 오르토 및 파라 위치에서 단지 1개 (일관능성의 경우) 또는 단지 2개의 (이관능성의 경우) 수소 치환기를 갖는 페놀 화합물과 혼합될 수 있다. 예시적인 일- 및 이관능성 페놀 화합물은 오르토 및 파라 위치에서 1개 또는 2개의 비-수소 치환기를 가지며, 예시적인 치환기는 알킬기, 예를 들면 C1-C12 알킬기, 지환족 기, 예를 들면 C6 지환족 기, 및 아릴기, 예를 들면 페닐을 포함한다.

알킬페놀이 잠재적인 건강 문제를 나타내지만, 알킬 사슬이 수지에 필요한 지방족 용매 상용성을 부여하므로 알킬페놀은 로진-페놀 수지의 제조에 통용된다. 즉, 수지가 상업성을 갖도록 하기 위해, 목적 잉크, 전형적으로 리소그래피 또는 그라비아 잉크에 이용되는 유형의 용매에 용해되어야 한다. 이들 유형의 잉크에서, 수지는 지방족 용매에 용해되어야 한다. 알킬기의 존재가 필요한 지방족 용매 용해도를 제공하거나 향상시키는 것으로 생각되므로 이러한 지방족 용매 용해도를 얻기 위해 로진 및 페놀 화합물을 이용하는 잉크 수지는 전형적으로 알킬 페놀로 변한다.

본 발명자는 아주 놀랍게도 필요한 지방족 용매 상용성을 갖는 수지를 생산하기 위해 수지 형성 반응에 알킬 페놀을 포함시키는 것이 필요치 않음을 발견하였다. 대신에, 페놀 자체 또는 다른 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀 화합물은 수지 형성 반응물이 지방산을 포함하기만 하면 수지 형성 반응에 통용되는 알킬 페놀의 일부 또는 심지어는 전부 대신 사용될 수 있다.

본 발명의 각종 면에서, 페놀 화합물은 수지 형성 반응물의 총 중량의 50 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하, 또는 30 중량% 이하, 또는 20 중량% 이하, 또는 1-15 중량%, 또는 1-50 중량%, 또는 1-40 중량%, 또는 1-30 중량%, 또는 1-20 중량%, 또는 1-15 중량%, 또는 2-50 중량%, 또는 2-40 중량%, 또는 2-30 중량%, 또는 2-20 중량%, 또는 2-15 중량%, 또는 3-50 중량%, 또는 3-40 중량%, 또는 3-30 중량%, 또는 3-20 중량%, 또는 3-15 중량%, 또는 4-50 중량%, 또는 4-40 중량%, 또는 4-30 중량%, 또는 4-20 중량%, 또는 4-15 중량%, 또는 5-50 중량%, 또는 5-40 중량%, 또는 5-30

중량%, 또는 5-20 중량%, 또는 5-15 중량%를 구성한다. 본 발명의 추가의 면에서, 이들 백분율 범위 각각에 대해 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀은 페놀 화합물의 0-100% 또는 상기한 임의의 범위를 구성할 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 페놀 화합물은 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 약 5-15 중량%를 구성한다.

본 발명의 각종 면에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀이 반응물 성분에 존재하는 페놀 화합물의 100%를 구성할 때, 지방산은 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상을 구성한다.

다른 면에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀이 반응물 성분에 존재하는 페놀 화합물의 85 중량% 이상을 구성할 때, 지방산은 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상을 구성한다.

다른 면에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀이 반응물 성분에 존재하는 페놀 화합물의 80 중량% 이상을 구성할 때, 지방산은 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상을 구성한다.

다른 면에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀이 반응물 성분에 존재하는 페놀 화합물의 60 중량% 이상을 구성할 때, 지방산은 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상을 구성한다.

다른 면에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀이 반응물 성분에 존재하는 페놀 화합물의 55 중량% 이상을 구성할 때, 지방산은 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상을 구성한다.

다른 면에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀이 반응물 성분에 존재하는 페놀 화합물의 35 중량% 이상을 구성할 때, 지방산은 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상을 구성한다.

다른 면에서, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀이 반응물 성분에 존재하는 페놀 화합물의 25 중량% 이상을 구성할 때, 지방산은 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상을 구성한다.

다른 면에서, 지방산이 수지 형성 반응물의 총 중량의 5-25%를 구성할 때, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀은 수지 형성 반응물의 총 중량의 5-15%를 구성한다. 다른 면에서, 지방산이 수지 형성 반응물의 총 중량의 5-25%를 구성할 때, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀은 수지 형성 반응물의 총 중량의 7.5-10%를 구성한다. 다른 면에서, 지방산이 수지 형성 반응물의 총 중량의 10-20%를 구성할 때, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀은 수지 형성 반응물의 총 중량의 5-15%를 구성한다. 다른 면에서, 지방산이 수지 형성 반응물의 총 중량의 10-20%를 구성할 때, 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀은 수지 형성 반응물의 총 중량의 7.5-12.5%를 구성한다.

이들 많은 면의 각각에서, 본 발명은 모노머가 지방산의 총 중량의 100%, 또는 90%, 또는 80%, 또는 70%, 또는 60%, 또는 50%, 또는 40%, 또는 30%, 또는 20% 또는 10%를 구성하는 것을 임의로 제공한다.

4. 알데히드

본 발명의 알데히드는 수지산 및 페놀과 반응성이 있어 가교결합된 수지상 부가물을 생산한다. 본 발명의 예시적인 알데히드는, 제한하는 것은 아니지만 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 글리세르알데히드, 부티르알데히드, 이소부티르알데히드, 벤즈알데히드, 푸르푸랄 및 글리옥살을 포함한다.

한 면에서, 본 발명의 수지는 포름알데히드 (화학식 CH_2O) 또는 그의 반응성 등가물로부터 제조된다. 포름알데히드가 실온 및 주위 압력에서 기체이므로, 실험실 또는 상업적 설비에서 작업하기가 다소 어렵다. 따라서, 액체 또는 고체 형태의 포름알데히드 발생 화합물과 같은 그의 반응성 등가물의 사용이 포름알데히드를 화학 반응에 도입하는 바람직한 방식이

다. 예를 들면, 포름알데히드는 물에 용해될 수 있으며, 그것은 화학식 $HO(CH_2O)_nH$ (여기서, n은 대략 2임)의 "포르말린"을 형성한다. 36 중량% 및 50 중량% 포름알데히드 활성을 갖는 포르말린이 상업적으로 이용가능하며 본 발명의 실시에 이용될 수 있다.

포름알데히드의 바람직한 반응성 등가물은 포름알데히드의 고체, 무수 올리고머 또는 폴리머인 파라포름알데히드이다. 파라포름알데히드는 화학식 $HO(CH_2O)_nH$ (여기서, n은 20 내지 100 정도임)를 갖는다. 파라포름알데히드는 셀라네스 (Celanese; Dallas, TX)를 포함한 많은 공급업체로부터 상업적으로 입수가능하다. 벌크 파라포름알데히드는 파라포름알데히드 중량의 약 91%의 알데히드 등가 중량을 갖는다. 포름알데히드의 다른 덜 바람직한 공급원은 트리옥산 및 헥사메틸렌테트라민을 포함한다. 트리옥산 및 헥사메틸렌테트라민은 이들 화합물로부터 포름알데히드 활성을 방출하기 위한 사용시에 특별한 장치 및 취급 조건을 필요로 하므로 덜 바람직하다.

본 발명의 각종 면에서, 알데히드는 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 40 중량% 이하, 또는 30 중량% 이하, 또는 20 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하, 또는 2-40 중량%, 또는 2-30 중량%, 또는 2-20 중량%, 또는 2-15 중량%, 또는 3-40 중량%, 또는 3-30 중량%, 또는 3-20 중량%, 또는 3-15 중량%, 또는 4-40 중량%, 또는 4-30 중량%, 또는 4-20 중량%, 또는 4-15 중량%이다. 파라포름알데히드 (CAS #30525-89-4)는 수지 형성 반응물로서 사용될 바람직한 알데히드이며, 그것은 바람직하게는 수지 형성 성분들의 약 4-12 중량%로 사용된다. 용어 "포름알데히드"는 본원에서 편의상 포름알데히드 및 그의 반응성 등가물, 예를 들면 파라포름알데히드 및 포르말린을 포함하는 것으로 사용된다.

5. 페놀 수지

선택적 면에서, 3개 이상의 알데히드 반응성 부위를 갖는 페놀 화합물은 소위 페놀 수지를 제공하도록 알데히드와 미리 반응된다. 따라서, 본 발명은 페놀 화합물 및 알데히드가 페놀 수지 형태로, 또는 별도로 2개의 개개의 반응물 형태로 수지 형성 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.

본 발명의 한 면에서 유용한 페놀 수지는 반드시 적어도 부분적으로 3개 이상의 반응성 부위를 갖는 페놀 화합물, 즉 방향족 고리에 직접 결합된 히드록실기에 대해 오르토 또는 파라 부위에 위치된 3개 이상의 수소를 갖는 페놀 화합물로부터 제조될 것이다. 그러나, 3개 이상의 반응성 부위를 갖는 페놀 화합물이 페놀 수지를 제조하는데 사용되는 유일한 페놀 화합물일 필요는 없다. 다른 페놀 화합물이 페놀 수지를 제조하는데 이용될 때, 그후에 3개 이상의 반응성 부위를 갖는 페놀 화합물은 본 발명의 각종 면에서 페놀 수지를 형성하는데 사용되는 페놀 화합물의 총 중량의 10% 이상, 또는 20% 이상, 또는 30% 이상, 또는 40% 이상, 또는 50% 이상, 또는 60% 이상, 또는 70% 이상, 또는 80% 이상, 또는 90% 이상을 제공한다.

일반적으로, 페놀 수지는 페놀 화합물 및 알데히드 이외의 반응물로부터 제조될 수 있다. 예를 들면, 중합성 단량체가 반응물 중에 포함될 수 있으며, 스티렌 및 디비닐 벤젠이 예시적인 중합성 단량체이다. 또한, 페놀 화합물의 에테르가 사용될 수 있다.

페놀 수지는 레졸 또는 노볼락 형태일 수 있다. 이들 형태의 페놀 수지는 당업계에 공지되어 있다. 문헌[Chemistry of Phenolic Resins, R.W. Martin, Chapter 5, Wiley and Sons, New York, 1956] 참조. 예를 들면, 페놀 화합물 (예를 들면, 일관능성 페놀 화합물, 이관능성 페놀 화합물, 삼관능성 페놀 화합물 등) 및 알데히드는 반응 촉진 화합물 또는 촉매의 존재하에 배합될 수 있다. 공지된 반응 촉진 화합물의 두 유형은 (i) 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 칼슘, 수산화 바륨, 산화 칼슘 등과 같은 알칼리 또는 알칼리 토금속 수산화물 또는 산화물; 또는 (ii) 아민 화합물이다. 적당한 아민 화합물은 약 10개 이하의 탄소 원자를 가진 1차, 2차 및 3차 아민, 예를 들면 암모니아, 히드라진, 메틸아민, 에틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌테트라민, 아닐린, 시클로헥실아민, 벤질아민, 에탄올아민 등을 포함한다. 아민 유형 화합물이 반응 촉진 화합물로서 이용될 때, 그것은 생성물 조성물에 포함될 것이다. 반응 촉진 화합물은 반응 혼합물에 페놀 잔기 몰 당 0.01 내지 1 몰, 바람직하게는 0.01 내지 0.2 몰 농도로 존재한다. 삼- 또는 그 이상의 관능성 페놀 화합물이 삼- 또는 그 이상의 관능성이 아닌 페놀 화합물과 조합되어 사용될 때, 그후에 소위 혼합 레졸 및 노볼락이 제조되어 본 발명에 이용될 수 있다.

B. 임의적 반응물

하나 이상의 추가의 반응물이 반응 형성 혼합물에 포함될 수 있으며, 예시적인 임의적 반응물이 아래에 논의되어 있다.

1. 폴리올

임의적 면에서, 본 발명의 수지를 형성하는데 사용되는 반응물은 폴리올을 더 포함한다. 본 발명의 폴리올은 표준 에스테르화 반응을 통해 산성 잔기와 반응하고, 표준 에스테르교환 반응을 통해 에스테르 잔기와 반응하여 가교결합된 수지상 부가물을 생산한다. 예시적인 폴리올은, 제한되는 것은 아니지만 알킬렌 글리콜 (예를 들면, 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜), 폴리알킬렌 글리콜 (예를 들면, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜), 알킬렌 트리올 (예를 들면, 글리세롤, 트리메틸올에탄 및 트리메틸올프로판), 사관능성 알콜, 예를 들면 펜타에리트리톨, 오관능성 알콜, 예를 들면 이량체화 트리메틸올프로판, 또는 육관능성 알콜, 예를 들면 이량체화 펜타에리트리톨을 포함하며, 본 발명의 바람직한 폴리올은 펜타에리트리톨이다.

폴리올이 수지 형성 반응에 성분으로서 바람직하게 포함될 때, 한가지 선택 사항은 폴리올과 지방산의 폴리에스테르를 통해 폴리올을 제공하는 것이다. 폴리에스테르는 다른 반응물과의 에스테르교환 반응시에 폴리올의 일부 또는 전부를 제공할 뿐만 아니라 지방산의 일부 또는 전부를 제공한다. 따라서, 폴리올은 폴리올의 에스테르를 통해 반응 혼합물에 도입될 수 있다. 마찬가지로, 지방산은 지방산의 에스테르를 통해 반응 혼합물에 도입될 수 있다. 본 발명의 한 실시태양에서, 폴리에스테르는 반응 성분으로서 이용되어 폴리올과 지방산 둘다를 제공한다. 본 발명의 이 실시태양에서, 폴리에스테르는 바람직하게는 트리글리세리드, 예를 들면 식물유이지만, 이것으로 제한되지 않는다.

또한, 로진은 수지 형성 반응에 이용되기 전에 에스테르화될 수 있다. 에스테르가 휘발성 알콜, 예를 들면 메탄올로부터 제조되는 경우, 휘발성 알콜은 반응 조건하에서 대부분 휘발되어 반응으로부터 제거될 것이다. 그러나, 알콜이 고비점 폴리올, 예를 들면 글리세린 또는 펜타에리트리톨일 때, 폴리올은 생성물 수지의 성분이 될 것이다.

본 발명의 각종 임의적 면에서, 폴리올 (임의로 폴리에스테르 형태로 포함됨)은 수지를 형성하는데 사용되는 반응물의 총 중량의 25% 이하, 또는 20% 이하, 또는 15% 이하, 또는 10% 이하, 또는 1-25%, 또는 1-20%, 또는 1-15%, 또는 1-10%, 또는 2-25%, 또는 2-20%, 또는 2-15%, 또는 2-10%, 또는 3-25%, 또는 3-20%, 또는 3-15%, 또는 3-10%, 또는 4-25%, 또는 4-20%, 또는 4-15%, 또는 4-10%이다.

2. α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물

또다른 임의적 면에서, 본 발명의 수지를 형성하는데 사용되는 반응물은 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물을 더 포함한다. 본 발명의 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물은 카르보닐기의 탄소 원자에 인접한 올레핀 불포화를 가지며, 즉 탄소 및 산소 원자의 -C=C-C(=O)- 배열을 갖는다. α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물은 수지산, 로진 및(또는) 지방산과 반응하여 부가물을 형성할 수 있다. α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물이 말레산 무수물일 때, 로진과 말레산 사이의 부가물은 말레인산염화 로진으로 알려져 있다. α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물이 푸마르산 또는 푸마르산의 에스테르일 때, 로진과 푸마르산 사이에 형성된 상응하는 부가물은 푸마르산염화 로진으로 알려져 있다.

적합한 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물은 말레산 무수물, 푸마르산, 푸마르산의 모노(C_1-C_{12} 알킬) 에스테르, 푸마르산의 디(C_1-C_{12} 알킬) 에스테르, 아크릴산, 아크릴산의 C_1-C_{12} 알킬 에스테르, 메타크릴산, 메타크릴산의 C_1-C_{12} 알킬 에스테르, 이타콘산 및 이타콘산의 C_1-C_{12} 알킬 에스테르를 포함한다. 말레산 무수물, 푸마르산 및 푸마르산의 에스테르는 바람직한 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물이며, 말레산 무수물이 가장 바람직하다.

전형적으로, α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물이 수지 형성 반응물 중에 포함될 때, 폴리올이 또한 반응물 중에 존재할 것이다. 그러나, 반드시 반대의 경우도 해당하는 것은 아니며, 즉 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물이 반응물 중에 포함되지 않아도 폴리올은 종종 수지 형성 반응물 중에 포함된다. 따라서, 본 발명의 한 면에서는 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물 및 폴리올 둘다가 수지 형성 반응물 중에 포함되며, 바람직한 실시태양에서 폴리올은 펜타에리트리톨을 포함한다. 그러나, 다른 면에서는 폴리올이 반응물 중에 포함되어도 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물은 반응물 중에 포함되지 않는다.

본 발명의 각종 임의적 면에서, α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물은 수지 형성 반응물의 총 중량의 15% 이하, 또는 10% 이하, 또는 8% 이하, 또는 5% 이하, 또는 0.1-15%, 또는 0.1-10%, 또는 0.1-8%, 또는 0.1-5%, 또는 0.5-15%, 또는 0.5-10%, 또는 0.5-8%, 또는 0.5-5%, 또는 1-15%, 또는 1-10%, 또는 1-8% 또는 1-5%이다. α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물이 존재할 때, 그것은 바람직하게는 말레산 무수물이며, 그것은 바람직하게는 수지 형성 반응물의 총 중량의 약 2-4 중량%의 농도로 이용된다. 수지 형성 반응물 중의 말레산 무수물 또는 다른 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물의 존재는 생성물 수지의 연화점을 증가시키는 경향이 있다.

3. 알칼리 금속염

알칼리 금속염은 바람직하게는 페놀-알데히드 중합을 위한 촉매로서 수지 형성 반응물 중에 포함된다. 그것이 단지 촉매로서 기능할 때, 금속염은 바람직하게는 반응물의 총 중량 기준으로 5 중량% 미만의 농도로 존재한다. 그러나, 금속염이 추가로 또는 대안으로 로진과 반응하여 수지염을 형성할 수 있으며, 용어 "수지염"은 염 형태의 로진 (카르복실산 함유 물질임), 즉 카르복실산염을 의미한다. 따라서, 본 발명의 수지 조성물의 한 면에서, 알칼리 금속염은 로진과 조합되어 로진의 수지산 성분에 존재하는 카르복실산 잔기와 반응하여 금속 카르복실레이트 관능기를 형성한다. 그러한 처리는 형성된 수지염 조성물이 유기 용매에 쉽게 용해되도록 하며, 또한 로진의 융점을 증가시킨다. 따라서, 금속염은 또한 수지 형성 혼합물의 중요한 성분이 될 수 있다.

본 발명에서, 알칼리 금속염은 바람직하게는 주기율표의 IIA족 또는 IIB족으로부터 선택된 양이온을 갖는다. 알칼리 금속염은 바람직하게는 2가이며, 즉 +2의 전하를 갖는다. 아연, 마그네슘 및 칼슘의 2가 양이온의 로진염은 특히 우수한 안료 습윤 특성을 가지며, 본 발명의 수지염에서 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 알칼리 금속염의 양이온은 2가 마그네슘 양이온이다. 상기 염은 예를 들면, 금속의 아세트산염, 탄산염, 중탄산염, 포름산염, 수산화물, 옥살산염 또는 산화물일 수 있다. 마그네슘염 (제한되는 것은 아니지만, 산화 마그네슘 및 수산화 마그네슘 포함)이 더 바람직하다.

본 발명의 각종 면에서, 알칼리 금속염은 수지 조성물의 총 중량의 약 10%, 또는 8%, 또는 5%, 또는 4%, 또는 3%, 또는 2%, 또는 1%, 또는 0.5% 이하이다. 촉매 목적을 위한 바람직한 금속염은 산화 마그네슘이며, 그것은 1 중량% 미만의 농도로 사용될 수 있다. 수지 형성 목적을 위한 바람직한 염은 산화 칼슘이며, 그것은 약 4 중량%의 농도로 사용될 수 있다. 금속염은 바람직하게는 슬러리 형태의 반응 혼합물, 즉 임의로 지방산이 존재하는, 금속염 및 용매, 바람직하게는 탄화수소 용매 (예를 들면, 크실렌)의 혼합물에 도입된다.

4. 탄화수소 함유 수지

전체적으로 또는 부분적으로 탄화수소 단량체로부터 제조된 수지는 임의로 반응물 중에 포함될 수 있으며 및(또는) 본 발명의 수지와 혼합될 수 있다. 용어 "탄화수소 단량체"는 전적으로 탄소 및 수소로부터 형성된 단량체를 의미한다. 예시적인 탄화수소 단량체는 아래에 제공되며, 시클로펜타디엔, 디시클로펜타디엔, 스티렌 및 알파-올레핀을 포함한다. 다음은 이들 단량체 및 그로부터 제조된 수지를 일부 논의한다.

a. C5 수지

지방족 C5 탄화수소 수지는 총체적으로 "C5 단량체"로 칭해지는, C5 및 C6 파라핀, 올레핀 및 디올레핀을 함유하는 분해 유 공급물의 양이온 중합에 의해 제조될 수 있다. 1,3-펜타디엔은 C5 수지의 제조를 위해 통용되는 성분이며, 1,3-펜타디엔은 시클로펜텐, 펜텐, 2-메틸-2-부텐, 2-메틸-2-펜텐, 시클로펜타디엔 및 디시클로펜타디엔과 같은 1종 이상의 유사한 반응성 탄화수소와 혼합될 수 있다. 중합 반응은 프리델-크래프츠 (Friedel-Crafts) 중합 촉매, 예를 들면 루이스산, 예를 들면 삼불화 붕소 또는 그의 착물 (예를 들면, 에테르산염), 삼염화 알루미늄 또는 염화 알킬 알루미늄을 이용하여 촉매화된다.

b. DCPD 수지

탄화수소 함유 수지는 시클로펜타디엔 또는 디시클로펜타디엔 (DCPD)의 중합에 의해 제조될 수 있다. DCPD 수지는 시클로펜타디엔 및(또는) 디시클로펜타디엔 이외의 단량체, 예를 들면 탄화수소 단량체, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, α-메틸 스티렌, 인덴, 1,3-펜타디엔, 이소부틸렌, 이소프렌, 1-부텐, 2-메틸-2-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 피페릴렌, 이소프렌, 리모넨, α-피넨, β-피넨, 부타디엔 및 비닐 톨루엔으로부터 제조될 수 있다. 시클로펜타디엔 및(또는) 디시클로펜타디엔은 산소를 함유하는 올레핀계 단량체, 예를 들면 메타크릴산, 아크릴산 및 그의 에스테르와 임의로 반응될 수 있다. DCPD 수지의 제조 방법은 당업계에 잘 알려져 있으며, 예를 들면 미국 특허 제5,693,731호; 5,691,432호; 5,587,007호; 및 5,410,004호를 참조하면 된다.

c. C9 수지

방향족 C9 탄화수소 수지는 나프타 분해로부터 형성된 석유 증류물로부터 유래된 방향족 C8, C9 및(또는) C10 불포화 단량체의 양이온 중합에 의해 제조될 수 있으며, 그것은 "C9 단량체"로 칭해진다. 예시적인 C9 단량체는 스티렌, α-메틸 스티렌, β-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 인덴, 디시클로펜타디엔, 디비닐벤젠 및 이들 화합물의 다른 알킬 치환된 유도체를 포

함한다. 중합은 프리델-크래프츠 중합 촉매를 이용하여 촉매화된다. 수지는 수소화되어 수소화 C9 수지를 제공할 수 있다. 이들 C9 수지는 반응 혼합물에 성분으로서 포함되어 본 발명의 수지를 제공할 수 있으며(있거나) 이들 C9 수지는 바니시 또는 잉크의 제조시에 본 발명의 수지와 혼합될 수 있다. C9 수지는 많은 판매업체로부터 상업적으로 입수가능하며, C9 수지의 제조는 당업계에 공지되어 있다.

d. 스티렌 수지

탄화수소 수지는 루이스산과 같은 프리델-크래프츠 중합 촉매를 이용하여 스티렌, α-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔 및 다른 알킬 치환된 스티렌과 같은 스티렌계 단량체의 양이온 중합에 의해 제조될 수 있다. 이들 스티렌 수지는 반응 혼합물에 성분으로서 포함되어 본 발명의 수지를 제조할 수 있으며(있거나) 이들 스티렌 수지는 바니시 또는 잉크의 제조시에 본 발명의 수지와 혼합될 수 있다. 스티렌 수지는 많은 판매업체로부터 상업적으로 입수가능하며, 그의 제조는 당업계에 공지되어 있다.

e. 테르펜 수지

테르펜 수지는 탄화수소 수지로서 기능할 수 있으며, 본 발명의 수지를 형성하는데 이용되는 반응 혼합물 내에 포함되거나 본 발명의 수지와 혼합될 수 있다. 일반적으로, 테르펜 수지는 다소 비싸며, 이러한 이유로 그것은 바람직한 성분이 아니다. 알파-피넨, 베타-피넨, 디펜텐 및 리모넨은 테르펜 수지를 제조하는데 통용되는 4개의 테르펜이다. 테르펜 수지의 제조시에, 일부 공-반응성 비-테르펜 단량체, 예를 들면 스티렌, p-t-부틸 스티렌 또는 비닐 톨루엔이 포함될 수 있다. 이러한 유형의 테르펜 수지는 잘 알려져 있으며 상업적으로 입수가능하다.

일반적으로, 탄화수소 단량체 함유 수지는 본 발명의 잉크 수지를 제조하는데 사용되는 반응물의 성분으로서 포함되거나 또는 본 발명의 잉크 수지와 혼합될 수 있다. 어느 경우이든, 본 발명의 선택적인 면에서, 탄화수소 단량체 함유 수지는 잉크 수지의 총 중량의 5%, 또는 10%, 또는 15%, 또는 20%, 또는 25%, 또는 30%, 또는 35%, 또는 40%, 또는 45%, 또는 50%, 또는 55%, 또는 60%, 또는 65%, 또는 70%, 또는 75%, 또는 80%, 또는 85%, 또는 90%, 또는 95%를 구성할 것이다.

5. 용매

1종 이상의 불활성 용매는 본 발명의 수지를 형성하는데 이용되는 반응물과 함께, 즉 혼합되어 포함될 수 있다. 그러나, 용매는 수지 형성 반응에 참여하지 않으므로 반응 혼합물의 "성분"으로 간주되지 않는다. 그럼에도 불구하고, 반응 용기 내에 1종 이상의 용매를 포함하는 것이 편리할 수 있으며, 탄화수소, 예를 들면 크실렌이 예시적인 용매이다.

C. 수지산과 지방산의 공급원

수지산은 많은 공급업체로부터 상업적으로 입수가능하다. 거의 모든 경우에, 수지산의 공급업체는 나무, 가장 통상적으로는 소나무로부터 수지산을 얻는다. 나무로부터 수지산을 얻는 많은 다른 방법들이 있으며, 이러한 다른 방법들은 수지산의 각종 혼합물 뿐만 아니라 소나무에서 발견되는 각종 기타 재료, 특히 지방산, 테르펜, 리그닌 및 피치와 혼합된 수지산의 각종 혼합물을 제공한다.

예를 들면, 본 발명에 대한 수지산의 적당한 공급원은 크래프트 제지 공정에 의해 생산되는 부산물 중의 하나이다. 간단하게, 공지된 방법에 따라서 소나무 칩은 알칼리 증해액과 함께 분해기로 공급되고, 혼합물은 고온에서 유지된다. 결과 생성물은 분해기 상부로부터 스키밍되는, 수지산과 지방산의 염을 포함하며, 스키밍은 톨유 비누로서 공지되어 있다. 산성화시에, 톨유 비누는 톨유 원유 (CTO)를 생산한다.

CTO는 대략 동일한 양의 지방산과 수지산을 일부 다른 반응물과 함께 함유한다. 지방산 및 수지산은 둘다 18-20개의 탄소 원자를 가진 모노카르복실산이긴 하지만, 이들 물질은 다른 화학 구조를 가지며, 따라서 지방산과 수지산의 물리적 및 화학적 특성은 아주 다르다. 이들 다른 특성들의 이점을 취하기 위해, 통상적으로 CTO에 대해 증류 공정이 행해지며, 그에 따라 정제된 수지산 (통상적으로 로진으로 칭함) 및 정제된 지방산 (통상적으로 톨유 지방산, 또는 TOFA로 칭함)을 얻는다. 로진 및 지방산 이외에, CTO 증류는 하나 이상의 헤드 컷, 피치 잔류물 및 증류 톨유 (DTO)로 칭해지는 물질을 생산한다. 이들 물질은 다음의 더욱 정확하게 기재된 방법에 의해 얻어진다.

CTO는 가열되어 헤드, 로진, TOFA 및 결국 DTO가 되는 일부 물질의 성분들을 포함하는 모든 휘발성 물질을 증류하여, 피치로서 알려진 잔류물을 형성하게 된다. 그후에, 증류물은 재가열되어 헤드, TOFA 및 결국 DTO가 되는 다른 물질의 성

분들을 포함하는 휘발성 분획을 증류하여, 로진, 또는 톨유 로진 (TOR)으로 칭해지는 잔류물을 형성하게 된다. 그후에, 이 공정으로부터의 증류물은 다시 한번 가열되어 헤드 분획 및 지방산 분획 (TOFA)을 증류하여 증류된 톨유 (DTO)로 알려진 잔류물을 형성하게 된다.

이들 혼합물은 본 발명의 수지산 및(또는) 지방산의 공급원일 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 수지산은 로진으로부터 얻게 된다. 또다른 바람직한 실시태양에서, 지방산은 TOFA로부터 얻게 된다.

상기한 바와 같이, DTO는 본 발명의 실시에 이용될 수 있다. DTO의 정확한 조성은 완전히 알려지지는 않지만, 분명한 것은 DTO가 톨유 원유, 피치, 로진 또는 톨유 지방산과 동일하지 않으며, 그것이 단순히 이들 물질의 블렌드도 아니라는 것이다. 사실상, DTO가 CTO로부터 증류되긴 하지만, 상기한 바와 같은 증류 중에 이용되는 광범위한 가열로 인해 CTO에 존재하지도 않는 재료를 DTO가 함유하게 된다. DTO의 일반적인 특징화는 그것이 전구체 CTO의 조성에 좌우되므로 어려우며, 그 자체는 CTO가 얻어지는 나무의 동일성과 심지어는 나무가 베어지는 시기에 따라 변화될 것이다. 또한, 각 증류 단계 중에 사용되는 온도 및 압력과 각 단계의 기간 한에서 CTO 분획기 중에 가변성이 존재하기도 한다. DTO가 대부분 열적 이성화, 분해 및 중합 과정의 결과이며, 각 과정이 일어나는 정도는 분획 조건에 좌우되므로 이들은 중요한 파라메터이다.

대략적으로, DTO는 20-45 중량%의 지방산-유사 성분, 15-35 중량%의 로진-유사 성분 및 10-35 중량%의 "덜 휘발성인" 성분 (수지산 또는 지방산으로 명확하게 추적되지 않음)을 함유한다. 로진은 아비에탄 수지산을 우세하게 함유하지만, DTO는 전형적으로 피마란 수지산을 우세하게 함유한다. 전형적인 DTO에서, 피마란 및 이소피마란의 수지산은 DTO에 존재하는 수지산의 대부분을 구성한다. 또한 전형적으로, 아비에탄 족의 수지산은 DTO의 10 중량% 미만을 구성한다. 사실상, 아비에트산, 네오아비에트산 및 팔루스트르산의 총 중량은 전형적으로 DTO의 총 중량의 10 중량% 미만이며, 더욱 전형적으로는 DTO의 총 중량의 5 중량% 미만이다. 전형적으로, 피마란 및 이소피마란 족의 수지산은 DTO에 존재하는 수지산의 약 50 중량% 이상, 더욱 전형적으로는 약 60 중량% 이상을 구성한다. DTO는 본 발명의 수지의 제조시에 수지산 또는 지방산의 일부 또는 전부를 제공할 수 있다.

상기한 바와 같이, 로진은 수지산의 바람직한 공급원이다. 일반적으로, 로진은 잘 알려진 시판되는 재료이다. 그의 화학적 구조 면에서, 그것은 주로 C_{20}, 삼환식 융합 고리, 모노카르복실산, 즉 수지산의 혼합물이다. 로진은 많은 공급원으로부터 얻을 수 있으며 광범위한 순도를 가질 수 있다. 예를 들면, 우드 로진은 나무 밑동을 수거하고, 밑동을 작은 칩으로 세단하고, 칩을 헥산 또는 고비점 파라핀으로 추출하고, 헥산 또는 파라핀 및 지방산을 증류하여 우드 로진을 생산함으로써 소나무 밑동으로부터 얻어진다. 검 로진은 소나무에 새김눈을 내고, 삼출 수액을 모으고, 휘발성 성분 및 대부분의 지방산을 증류 제거한 후에 얻어지는 로진의 명칭이다. 상기 논의한 바와 같이, 황산염 펄프화 공정으로도 알려진 크래프트 목재 펄프화 공정은 톨유 로진 (TOR)을 생산한다.

분명하게 하기 위해, 본원에 사용될 때, "로진"은 톨유 로진 (목재 펄프화 과정으로부터의 부산물), 검 로진 (나무에 새김눈을 내고 삼출액을 수집/정제함으로써 얻어짐) 및 우드 로진 (추출 및(또는) 증류 방법에 의해 소나무 밑동으로부터 얻어짐)을 포함한, 임의의 공급원으로부터의 로진을 의미한다. 용어 "로진"은 또한 처리된 로진을 포함하며, 처리된 로진은 불균등화 및(또는) 수소화 조건에 놓여진 로진을 의미한다. 용어 "로진"은 또한 이량체화 로진을 포함한다. 용어 "로진"은 또한 비-수지산과 혼합된 수지산을 함유하는 조성물을 포함하며, 예를 들면 인도네시안 검 로진은 수지산 뿐만 아니라 약 8-10%의 다환식 디카르복실산도 함유한다. 인도네시안 검 로진이 본 발명 경우의 로진이며, 수지산의 공급원이다.

각각의 불균등화, 수소화 및 이량체화 로진, 및 다른 로진/수지산 유도체 및 반응 생성물이 당업계에 공지되어 있으며 본원에서 이전에 설명되었다. 용어 "천연 로진"은 비처리된 로진, 즉 "로진"으로서 상업적으로 알려진 로진을 의미하는 것으로 본원에 이용될 것이며, 예를 들면 CAS # 8052-10-9 (톨유 로진) 또는 CAS # 8050-09-7 (검 로진)이다. 본 발명의 바람직한 면에서, 천연 로진은 본 발명의 방법 및 수지에 사용되는 모든 또는 대부분의 수지산의 공급원을 제공한다.

로진은 전형적으로 그의 산가에 의해 특징화되며, 약 160 내지 약 180 범위의 산가를 갖는 로진이 본 발명의 실시에 바람직하지만, 반드시 그러한 것은 아니다. 전형적으로, 로진의 산 함량은 수지산 및 지방산의 존재로 인한 것이다. 로진 제조업자들은 지방산을 거의 또는 전혀 갖지 않는 로진을 제공하고자 하지만, 실상은 로진으로부터 모든 지방산을 제거하는데 비용이 많이 든다. 따라서, 본 발명에 사용된 로진은 일부 지방산을 함유할 수 있다. 그러나, 지방산은 일반적으로 로진의 미량 성분이며, 로진은 10 중량% 미만, 더욱 전형적으로는 5 중량% 미만의 지방산을 함유한다. 한 면에서, 본 발명에 사용된 로진은 약 5 중량% 미만의 톨유 지방산을 갖도록 증류되는 톨유 로진이다. 바람직한 로진은 아리조나 케미칼 캄파니 (Arizona Chemical Company, Jacksonville, FL)로부터 SYLVAROS®라는 상표로 상업적으로 입수가능하다. 로진이 지방산을 거의 또는 전혀 함유하지 않으므로, 로진은 단독으로는 본 발명의 실시를 위한 충분한 지방산을 제공할 수가 없다.

임의로, 로진은 로진의 총 중량의 90% 이상의 공급원을 설명하는 면에서 특징화될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 한 면에서 톨유 로진은 본 발명의 수지를 제조하는데 사용되는 로진의 중량의 90% 이상을 제공한다. 한 면에서, 검 로진 및 톨유 로진의 혼합물이 본 발명의 수지를 형성하는데 사용된다.

지방산은 천연 공급원으로부터 또는 합성 수단에 의해 얻어질 수 있다. 지방산은 식물 (예를 들면, 옥수수, 홍화 및 기타 식물유) 및 동물 (예를 들면, 어유, 라드)로부터 얻어질 수 있다. 지방산은 또한 석유 유래된 재료의 산화, 예를 들면 짧은 폴리에틸렌 분자의 산화를 통해 얻어질 수 있다. 천연 공급원 또는 합성 공급원으로 간주될 수 있는 유전적으로 변형된 식물 및 동물도 또한 지방산을 생산할 수 있다. 합성 또는 천연 지방산은 본 발명에서 반응물 성분으로 사용될 수 있다. 본 발명의 한 면에서, 지방산은 식물 유래되며, 즉 식물유로부터 얻어진다. 다른 면에서, 지방산은 나무 유래되며, 즉 톨유 지방산 (TOFA)이다. 바람직한 지방산은 CAS # 68955-98-6으로 지명되었다.

본 발명의 한 면에서, 지방산 성분은 모노머이거나 그것을 포함한다. 모노머가 당업계에 공지되어 있지만, 더 명확하게 하기 위해 본 발명의 바람직한 모노머의 생산은 목재 펄프화 과정으로 시작하여 간단하게 요약될 것이다. 펄프를 제조하는 목재의 분해는 흑액의 형성을 유도한다. 흑액은 특히 로진 비누 및 지방산 비누로 구성된다. 이들 비누의 산성화에 이은 분획화는 성분들 중 2가지로서 로진 및 지방산을 생산한다. 이 방법에 의해 얻어진 로진은 톨유 로진 (TOR)으로 알려져 있으며 이 방법에 의해 얻어진 지방산은 톨유 지방산 (TOFA)으로 알려져 있다. TOFA는 탄화수소 사슬 구조에서 대부분 불포화된 C_{16-18} 카르복실산으로 주로 구성된다. 예시적인 톨유 지방산은 올레산, 올레산 이성체, 리놀레인산 및 리놀레인산 이성체와 같은 불포화 산, 및 스테아르산과 같은 작은 비율의 포화 지방산을 포함한다.

불포화 지방산의 고함량으로 인해, TOFA는 산성 점토 촉매화 중합될 수 있으며 통상적으로 중합된다. 전형적으로 고온에서 수행되는 이러한 중합 과정에서, 올레핀 지방산은 중합된 지방산을 형성하도록 예를 들어, 엔-반응에 의해 분자간 첨가 반응된다. 이 반응의 기전은 복잡하고 현재 완전하게 이해되지는 않는다. 그러나, 본 발명의 목적을 위해 이 중합 과정의 생성물이 대부분 단량체 지방산의 특정 혼합물 및 이량체화 지방산을 포함함을 충분히 이해할 것이다. 이 중합 생성물은 "이량체 산" 또는 "이량체 지방산"으로 당업계에 통상적으로 공지된, 이량체화 지방산이 아주 풍부한 분획을 제공하기 위해 통상적으로 (상업적으로) 증류된다. 이 증류 과정은 또한 단량체 지방산이 아주 풍부한 분획을 제공할 것이며, 이 분획은 "단량체" 또는 "단량체 산" 또는 "단량체 지방산"으로 당업계에 통상적으로 공지되어 있으며, 본원에서 모노머 (Monomer)로 칭해질 것이다.

모노머는 특정 조성을 갖는다. 천연 공급원 유래된 TOFA가 대부분 선형 C_{18} 불포화 카르복실산, 주로 올레산 및 리놀레인산으로 이루어지는 반면, 모노머는 비교적 소량의 올레산 및 리놀레인산을 함유하고, 대신 상당량의 분지 및 환식 C_{18} 산 (포화 및 불포화 둘다) 및 엘라이드산을 함유한다. 예를 들면, 전형적인 시판 모노머는 약 30%의 C18 분지쇄 지방산 (포화 및 불포화 지방산 포함) 및 10% C18 환식 지방산을 함유한다. 모노머의 더욱 다양하고 상당히 분지된 조성물은 방금 기재한 중합 과정에 의해 TOFA에 대해 수행된 열적 촉매화 과정으로부터 형성된다.

본 발명에 사용된 바람직한 모노머는 TOFA로부터 유래되지만, 임의의 다른 공급원으로부터의 불포화 지방산은 마찬가지로 이량체 지방산 및 단량체로서 공지된 단량체 지방산의 잔류 혼합물을 생산하는 중합 과정을 거칠 수 있다. 예를 들면, 식물유로부터의 불포화 지방산이 이량체화 과정을 거칠 수 있으며, 그로부터 이량체산 및 모노머가 얻어질 수 있다. 마찬가지로, 불포화 지방산은 미생물, 예를 들면 세균에 의해, 또한 동물 생산물/부산물 (예를 들면, 어유)로부터 생산될 수 있다.

모노머는 CAS 등록 번호 68955-98-6으로 지명되었다. 본 발명의 실시에 적합한 모노머는 아리조나 케미칼 캄파니 (Arizona Chemical Company; Jacksonville, FL)로부터 입수가능한 특수 지방산인 CENTURY® M0-6이다. 이 제품은 180의 산가, 187의 비누화가, 75의 요오드가 및 40 ℃에서 35 센티스톡의 점도를 갖는 밝은 색의 반고체이다. 본 발명의 바람직한 면에서, 수지 형성 조성물의 지방산은 단량체이다.

모노머와 다른 화학 물질과의 반응이 상응하는 TOFA 유도체와 화학적으로 상이한 독특한 확인가능한 유도체 물질을 생산한다는 것은 당업계에 인식되어 있다. 실제로, 놀랍게도 모노머를 포함하는 본 발명의 수지가 TOFA를 포함하는 수지에 의해 입증되는 것에 비해 탁월한 잉크 결합제 성능 특성을 나타낸다는 것이 밝혀졌다.

임의로, 본 방법에 이용된 모든 지방산은 모노머이며, 즉 지방산의 100%가 모노머이다. 그러나, 본 발명의 다른 면에서 지방산의 전부가 모노머에 의해 제공되는 것은 아니다. 예를 들면, 지방산의 95%가 모노머이다. 다음은 본 발명에 따라 지방산을 특징화하기 위한 다양한 선택적 수단이다: 지방산의 100%가 모노머이고; 지방산의 95% 이상이 모노머이고; 지방산

의 90% 이상이 모노머이고; 지방산의 85% 이상이 모노머이고; 지방산의 80% 이상이 모노머이고; 지방산의 75% 이상이 모노머이고; 지방산의 70% 이상이 모노머이고; 지방산의 65% 이상이 모노머이고; 지방산의 60% 이상이 모노머이고; 지방산의 55% 이상이 모노머이고; 지방산의 50% 이상이 모노머이고; 지방산의 45% 이상이 모노머이고; 지방산의 40% 이상이 모노머이고; 지방산의 35% 이상이 모노머이고; 지방산의 30% 이상이 모노머이고; 지방산의 25% 이상이 모노머이고; 지방산의 20% 이상이 모노머이고; 지방산의 15% 이상이 모노머이고; 지방산의 10% 이상이 모노머이다. 백분율 값은 지방산의 총 중량을 기준으로 한 중량 백분율이다.

아주 놀랍게도, 본 발명자는 로진-페놀 수지의 제조시에 분지쇄 지방산 및(또는) 환식 지방산 (TOFA에 존재하는 표준 직쇄 지방산 대신)을 이용하여 향상된 지방족 용해도가 얻어질 수 있음을 발견하였다. 따라서, 바람직한 실시태양에서 단량체는 수지 형성 성분으로 사용된다. 임의로, 지방산은 단량체 및 TOFA의 혼합물이다. 다른 선택적 실시태양에서, 지방산은 전적으로 TOFA이다. 또다른 선택적 실시태양에서, 지방산은 부분적으로 TOFA이고, 부분적으로 비-TOFA 지방산, 예를 들면 식물유 유래된 지방산이다.

D. 제조 방법

본 발명은 본원에 기재된 방법에 의해 생산된 수지를 제공한다. 본 발명은 수지산, 지방산, 적어도 삼관능성인 페놀 화합물 및 알데히드를 반응시키는 것을 포함한다. 이들 반응물 및 가능하게는 선택적 반응물은 수지를 형성하도록 고온에서 함께 반응된다. 반응물이 수지 형성 반응되도록 하기 위해, 반응물의 배합물은 고온에, 예를 들면 약 80-300 ℃의 하나 이상의 온도 범위에 노출되어야 한다. 이러한 고온에서, 반응물은 다른 반응물과 공유 결합 형성 반응되어 고분자량 생성물, 즉 수지가 형성된다.

반응물은 다른 순서로 반응 용기에 넣어질 수 있다. 예를 들면, 각 반응물은 단일 반응 용기에서 함께 배합될 수 있으며, 그 배합은 반응물이 서로 반응되어 본 발명의 수지를 형성하도록 고온으로 이루어진다. 이 방법은 "단일-용기(one-pot)" 반응 방법으로 칭해질 수 있다. 다르게는, 2개 이상 (전부는 아닌)인 반응물이 단일 반응 용기에서 배합될 수 있으며, 이러한 배합은 반응물이 서로 반응되어 중간 반응 생성물을 형성하도록 고온으로 이루어진다. 그후에, 다른 반응물은 중간 반응 생성물과 반응되며, 이들 "다른 반응물"은 반응 용기에 개별적으로 첨가될 수 있거나 그들 중 2가지 이상이 예비-반응된 반응 생성물이 반응 혼합물에 첨가되기 전에 서로 예비-반응될 수 있다.

예를 들면, 수지산 (예를 들면, 로진) 및 지방산은 배합되고 가열되며, 이 과정 중에 이들 두 반응물이 유체 혼합물을 형성할 것이다. 그후에, 결과 반응 혼합물은 다른 반응물 (예를 들면, 페놀 화합물 및(또는) 알데히드 및(또는) α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물 및(또는) 폴리올, 및 다른 선택적 반응물, 예를 들면 알칼리 금속염), 및 동시에 또는 단계적으로 형성된 완전 혼합물과 배합되어 최소로 간섭되며 중간 반응이 일어날 수 있다. 결과 반응 혼합물은 다르게는 페놀 화합물, 알데히드, α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물 및 폴리올 중 2가지 이상의 반응 생성물과, 다른 성분들과 별도로 배합될 수 있다. 반응 과정을 완결하기 위해, 반응 혼합물은 정상 (대기) 압력 또는 예를 들면, 진공원을 이용하여 이루어질 수 있는 바와 같은 감압 하에서 고온, 전형적으로 제한되지는 않지만 약 150 ℃ 내지 약 300 ℃, 바람직하게는 180 ℃ 내지 250 ℃로 취해진다. 감압은 반응 혼합물로부터의 물 및 다른 휘발성 물질을 제거하는데 편리하게 이용된다.

다른 예시적인 반응 순서로서, 로진 및 지방산의 용융 혼합물이 형성되고, 그후에 말레산 무수물이 약 180 ℃에서 첨가되고, 거의 모든 말레산 무수물이 소비될 때까지 혼합물이 이 온도로 유지된다. 다르게는, 로진은 말레산 무수물과 함께 모든 말레산이 소비될 때까지 약 180 ℃로 가열되고, 그후에 지방산이 첨가된다. 어느 과정이든 그 이후에, 폴리올이 첨가되고 그후에 혼합물이 약 110 ℃로 냉각되고, 이때에 페놀 및 알데히드가 금속 염과 함께 첨가된다. 온도가 약 225 ℃로 상승되어 수지의 형성을 완결한다.

따라서, 본 발명에서는 반응물이 80-300 ℃의 온도 범위에서 임의의 순서로 서로 반응되어 본 발명의 수지를 얻을 수 있다. 본 발명은 또한 반응 혼합물 중의 반응물들을 함께 반응시킨 후에, 상기 반응물의 하나 이상의 추가량이 상기 반응 혼합물에 첨가되어 함께 더 반응될 수 있으며, 그 절차는 상용 수지 생산에서 통상적으로 행해진다. 동일한 반응물 (양 및 동일성 면에서)이 함께 반응되는 정확한 순서에 따라서 다른 특성을 가진 수지를 형성할 수 있음을 이해하여야 한다. 그러나, 이들 특성을 확인하는 것은 숙련자의 기술 범위내에 든다.

고온 반응 온도는 다음과 같은 면에서 선택된다. 반응 온도는 반응 용기의 내용물이 충분히 유동되어 내용물이 교반되도록 충분히 높아야 한다. 더 빠른 반응 속도를 제공하기 위해 경제적인 이유로 더 높은 온도가 일반적으로 바람직하다. 용매가 사용될 때, 유체 상태는 상대적으로 더 낮은 온도에서 얻어질 수 있다. 반응 온도는 반응물이 반응 용기에서 비등될 정도로 너무 높지 않아야 한다. 온도는 반응물 또는 반응 생성물의 분해가 일어날 정도로 너무 높지 않아야 한다. 용어 "고온"은 표

준 실온, 즉 약 23 ℃가 순 반응물에 필요한 유체 상태를 제공하기에 충분히 고온이 아닐 것임을 나타내는데 이용된다. 최소한으로, 고온 반응 온도는 약 80 ℃이어야 하며, 바람직하게는 100 ℃ 이상이다. 용매가 반응 용기 내에 포함된다면 더 낮은 온도가 이용될 수 있다.

수지 형성 반응 혼합물은 물을 함유할 수 있으며, 전형적으로 물을 함유할 것이며, 또한 수지 형성 반응은 반응물 사이에서 형성되는 공유 결합의 부산물로서 물을 발생시킨다. 반응 완결을 유도하기 위해, 이 물은 반응 또는 생성물 혼합물로부터 제거되어야 한다. 진공 또는 공비혼합물 형성의 부재시에, 반응물에서 물을 증류 제거하기 위해 100 ℃ 이상의 반응 온도가 필요하다. 따라서, 적어도 수지염 또는 에스테르 형성의 초기 단계(들) 중에, 반응 온도는 바람직하게는 바람직하게는 약 100-190 ℃로 설정된다. 더 높은 초기 반응 온도가 이용될 수 있지만, 물 제거가 편리하게 이루어지는 속도보다 훨씬 더 빠른 속도로 물이 발생되는 결과가 생긴다.

반응 완결을 유도하기 위해, 물의 제거는 저비점 공비혼합물을 형성하는 유기 용매 및(또는) 진공을 반응 용기에 첨가함으로써 촉진될 수 있다. 저비점 공비혼합물을 제공하기 위해, 물과 공비혼합물을 형성하는 유기 용매, 예를 들면, 제한되지는 않지만 톨루엔 또는 크실렌과 같은 용매가 반응 용기에 첨가될 수 있으며, 그후에 감압하에 증류에 의해 제거될 수 있다. 그러나, 본 발명의 한 면에서 공비 증류는 수지로부터 물을 제거하는데 이용되지 않는다.

반응물은 반응이 완결된 것으로 간주될 때까지 약 120-300 ℃로 유지된다. 반응 과정은 주기적으로 반응 혼합물의 시료를 취하고 시료의 하나 이상의 관련 특성을 측정함으로써 편리하게 관찰된다. 예를 들면, 초기에 반응 혼합물의 산가는 약 300 정도로 높을 수 있다. 산가는 점차적으로 수지 형성 반응이 진행될수록 점차적으로 저하될 것이다. 융점 (연화점), 용융 점도, 용액 점도 및(또는) 운점 측정은 또한 반응 과정을 관찰하기 위해 주기적으로 이루어질 수 있다.

각종 반응물의 양은 반응 혼합물이 가열 과정 중에 겔을 형성하지 않도록 선택되는 것이 바람직하다. 이는 반응 혼합물이 다기능성 반응물, 예를 들면 말레산 무수물 및 펜타에리트리톨을 함유할 때 특히 중요하다. 그러나, 수지를 형성하는데 수지산, 지방산, 알데히드 및 페놀 화합물 만이 사용될 때 겔화가 일어날 수도 있다. 본 발명의 수지의 바람직한 특성은 그것이 겔이 아니며 그것이 겔과 혼합물이 아니라는 점이다. 바람직한 면에서, 본 발명의 수지는 고온에서 크실렌 중에 10 중량% 농도로 용해될 수 있으며 냉각시에 밝고 투명한 용액이 형성된다. 이는 수지가 임의의 겔을 함유하지 않음을 나타내는 것이다.

본원에 포함된 실시예는 겔화하지 않는 몇가지 배합물을 제공한다. 예를 들면, 약 60 중량%의 검 로진, 약 15 중량%의 페놀, 약 15 중량%의 파라포름알데히드 (91%), 약 10 중량%의 단량체 및 미량 (약 0.5 중량%)의 산화 마그네슘의 혼합물을 사용하여 겔화되지 않은 유체 (용융될 때) 수지를 제공할 수 있다. 또다른 예로서, 약 45 중량%의 검 로진, 약 20 중량%의 톨유 로진, 약 8 중량%의 페놀, 약 5 중량%의 파라포름알데히드 (91%), 약 10 중량%의 단량체, 약 2 중량%의 말레산 무수물, 약 10 중량%의 펜타에리트리톨 및 미량 (약 0.1 중량%)의 산화 마그네슘의 혼합물을 사용하여 겔화되지 않은 유체 (용융될 때) 수지를 제공할 수 있다.

바람직한 반응 혼합물은 35-90 중량%를 구성하는 로진, 10-30 중량%를 구성하는 지방산, 10-30 중량%를 구성하는, 개개의 단량체로서의 또는 미리형성된 페놀 수지로서의, 알데히드 + 알데히드 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 함유하며, 여기서 페놀 화합물은 바람직하게는 페놀이며, 각 중량% 값은 반응물 내에 존재하는 로진, 지방산, 페놀 화합물 및 알데히드의 총 중량을 기준으로 한다.

반응물의 또다른 바람직한 세트는 다음 나열된 반응물의 총 중량을 기준으로, 35-70 중량%의 로진, 5-40 중량%의 지방산, 5-25 중량%의 페놀 수지 (또는 페놀 화합물 및 알데히드의 총 중량이 이 범위에 속함) 및 5-15 중량%의 폴리올 (바람직하게는, 펜타에리트리톨) 및 약간이지만 약 5 중량% 미만인 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물 (바람직하게는, 말레산 무수물)이며, 본 발명의 각종 실시태양에서 페놀 화합물의 50% 이상, 또는 60% 이상, 또는 70% 이상, 또는 80% 이상, 또는 90% 이상, 또는 95% 이상, 또는 전부는 알데히드 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 또는 다른 페놀 화합물이다.

반응물의 또다른 바람직한 세트는 다음 나열된 반응물의 총 중량을 기준으로, 40-65 중량%의 로진, 10-30 중량%의 지방산, 10-20 중량%의 페놀 수지 (또는 페놀 화합물 및 알데히드의 총 중량이 이 범위에 속함) 및 5-15 중량%의 폴리올 (바람직하게는, 펜타에리트리톨) 및 약간이지만 약 5 중량% 미만인 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물 (바람직하게는, 말레산 무수물)이며, 본 발명의 각종 실시태양에서 페놀 화합물의 50% 이상, 또는 60% 이상, 또는 70% 이상, 또는 80% 이상, 또는 90% 이상, 또는 95% 이상, 또는 전부는 알데히드 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 또는 다른 페놀 화합물이다.

반응물의 또다른 바람직한 세트는 다음 나열된 반응물의 총 중량을 기준으로, 45-60 중량%의 로진, 10-30 중량%의 지방산, 10-20 중량%의 페놀 수지 (또는 페놀 및 알데히드의 총 중량이 이 범위에 속함) 및 5-15 중량%의 폴리올 (바람직하게는, 펜타에리트리톨) 및 약간이지만 약 5 중량% 미만인 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물 (바람직하게는, 말레산 무수물)이며, 본 발명의 각종 실시태양에서 페놀 화합물의 50% 이상, 또는 60% 이상, 또는 70% 이상, 또는 80% 이상, 또는 90% 이상, 또는 95% 이상, 또는 전부는 알데히드 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 또는 다른 페놀 화합물이다.

반응물의 또다른 바람직한 세트는 다음 나열된 반응물의 총 중량을 기준으로, 30-65 중량%의 로진, 5-35 중량%의 지방산, 5-25 중량%의 페놀 수지 (또는 페놀 및 알데히드의 총 중량이 이 범위에 속함) 및 5-15 중량%의 폴리올 (바람직하게는, 펜타에리트리톨)이며, 본 발명의 각종 실시태양에서 페놀 화합물의 50% 이상, 또는 60% 이상, 또는 70% 이상, 또는 80% 이상, 또는 90% 이상, 또는 95% 이상, 또는 전부는 알데히드 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 또는 다른 페놀 화합물이다.

이들 범위내에서, 예시적인 특정 배합물이 본원에 개시되어 있다. 하나의 바람직한 실시태양에서, 적어도 삼관능성인 페놀 화합물은 페놀 화합물의 총 중량의 25 중량% 이상, 또는 그밖에 본원에 개시된 다른 최소 값 및 범위를 구성한다.

반응 혼합물이 바람직하지 않은 범위까지 겔화된다면, 하나 이상의 반응물의 양에서 조정이 이루어져야 한다. 이를 위하여, 실험의 통계적인 설계를 이용하여 특정 사용 목적, 예를 들면 그라비아 대 리소그래피 잉크 수지를 위한 배합을 최적화할 수 있다. 본 발명의 수지는 바람직하게는 비교적 높은 분자량을 가지며, 따라서 비교적 높은 용액 점도를 가지므로, 적당한 수지 배합은 종종 바람직하지 않은 양의 겔화 수지를 생산하는 수지 배합에 가깝다.

따라서, 한 면에서, 본 발명은 다음 반응물: 수지산, 지방산, 적어도 삼관능성인 페놀 화합물 및 알데히드를 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 생산된 수지를 제공한다. 또다른 면에서, 반응물은 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물을 포함한다. 또다른 면에서, 반응물은 폴리올을 포함한다. 또다른 면에서, 반응물은 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물 및 폴리올 둘다를 포함한다. 반응물은 수지, 바람직하게는 겔화되지 않은 수지를 형성하도록 고온에서 반응된다.

또다른 면에서, 본 발명은 다음 반응물: 수지산, 지방산, 적어도 삼관능성인 페놀 화합물, 알데히드 및 폴리올을 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 생산된 수지를 제공한다. 이들 반응물은 수지를 형성하도록 고온에서 반응된다. 또다른 예시적인 생성물은 수지산, 지방산 및 삼관능성 페놀 화합물을 고온에서, 임의로 반응 촉매를 첨가하고, 이어서 파라포름알데히드를 첨가하고, 이어서 폴리올을 첨가하여 반응시키는 방법에 의해 형성된다. 그러나, 반응물의 다른 배합 순서를 이용하여 본 발명의 생성물을 제조할 수도 있다. 또한, 상기한 바와 같이 로진은 수지산의 공급원으로서 작용할 수 있다.

또다른 면에서, 본 발명은 다음 반응물: 수지산, 지방산, 적어도 삼관능성인 페놀 화합물, 알데히드, α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물 및 폴리올을 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 생산된 수지를 제공한다. 이들 반응물은 수지를 형성하도록 고온에서 반응된다. 예시적인 생성물은 수지산, 지방산 및 적어도 삼관능성인 페놀을 고온에서, 임의로 반응 촉매를 첨가하고, 이어서 파라포름알데히드를 첨가하고, 이어서 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물을 첨가하고, 이어서 폴리올을 첨가하여 반응시키는 방법에 의해 형성된다. 그러나, 아래에 기재된 바와 같이, 반응물의 다른 배합 순서를 이용하여 본 발명의 생성물을 제조할 수도 있다.

바람직한 면에서, 본 발명의 수지의 제조 방법은 다음 순서의 단계들을 포함한다:

a) 반응 용기에서 로진을, 임의로 약 140-180 ℃에서, 임의로 지방산 및 적어도 삼관능성인 페놀 화합물과 혼합하여 균질의 용융 액체가 형성될 때까지 가열시키는 단계;

b) 반응 용기에, 존재하지 않는다면 지방산 및 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 더 넣고, 그후에 반응 혼합물이 임의로 약 100-140 ℃에서, 임의로 약 60분 이하 동안 반응되도록 하는 단계;

c) 반응 용기에 알데히드 및 금속 촉매를 더 넣고, 그후에 반응 혼합물이 임의로 약 100-180 ℃에서, 임의로 약 300분 이하 동안 반응되도록 하는 단계;

d) 임의로 반응 용기에 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물을 더 넣고, 그후에 반응 혼합물이 임의로 약 120-250 ℃에서, 임의로 약 150분 이하 동안 반응되도록 하는 단계;

e) 임의로 반응 용기에 폴리올을 더 넣고, 그후에 반응 혼합물이 임의로 약 120-310 ℃에서, 임의로 약 48시간 이하 동안 반응되도록 하는 단계.

전체적으로, 수지산, 지방산, 3 이상의 관능가를 갖는 페놀 화합물, 알데히드 및 금속 산화물로부터 수지를 제조하는데 약 4시간 이상이 걸리며, 반응물을 배합할 때는 약 110 ℃의 온도가 이용되며, 반응물을 함께 반응시켜 수지를 형성할 때는 약 210 ℃의 온도가 이용된다. 수지는 더 높은 분자량의 재료를 형성하도록 반응물을 서로 반응시킬 때 형성되며, 전형적으로 더 긴 반응 시간은 더 많은 양의 고분자량 재료를 제공하고 또한 비교적 더 높은 분자량의 수지를 제공하며, 즉 생성물 혼합물 (수지)의 평균 분자량은 일반적으로 반응 시간이 증가됨에 따라 증가한다. 폴리올, α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물 및(또는) 다른 선택적 반응물이 이용될 때, 반응 주기는 이들 선택적 성분들이 반응되도록 연장되어야 한다. 금속 산화물 촉매를 제외하고, 각 반응 성분들은 수지 형성 반응에 참여하며, 즉 각 반응물들은 최종 고분자량 수지에 탄소 원자를 제공한다. 금속 산화물이 비교적 고농도로, 예를 들면 4-8 중량%로 존재할 때에는, 그것이 전체 수지의 구조에 영향을 주는 것으로 고려될 수 있다. 수지염 형성을 위해 사용될 때, 금속 염 또는 산화물은 전형적으로 폴리올이 첨가될 때와 거의 동시에 반응 혼합물에 첨가된다.

선택적 면에서, 수지의 제조 방법은 금속 염의 양이온이 2가인 알칼리 금속염을 반응 용기에 넣는 것을 더 포함한다. 그 염은 수지산과 지방산의 균질 용융액의 형성 후에 첨가될 수 있다. 따라서, 본 발명은 본원에 기재된 각 공정 및 반응 혼합물에 대해, 금속 염이 반응물에 첨가되어 본 발명의 수지를 제공할 수 있음을 나타낸다. 또한, 약간 소량의 부유 방지제가 0.1 중량% 미만의 양으로 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.

E. 수지 특성

본 발명의 수지는 산가, 융점, 분자량 분포 및 용해도를 포함하는 특성들에 의해 특징화될 수 있다. 이들 특성은 잉크 수지에 대해 통상적으로 측정되며, 따라서 당업계의 숙련자는 이들 특성을 측정하는 기술들에 아주 익숙하다. 하지만, 특정한 이들 특성을 측정하는 적당한 기술의 간단한 설명이 여기에 제공된다.

산가는 기지 중량 (예를 들면, 1 g)의 수지를 유기 용매 (예를 들면, 톨루엔이 전형적인 용매이지만, 톨루엔이 단독으로 수지를 용해시키지 않는 경우 1:2 중량비의 이소프로판올:톨루엔을 이용할 수 있음)에 용해시키고, 그후에 측정량의 메탄올 수산화 칼륨 (예를 들면, 0.1 N 메탄올 KOH) 용액을 수지 용액내로 적정하여 측정한다. 적정은 약 7의 pH가 얻어질 때 완결된다. 이 종말점은 용액 내에 페놀프탈레인을 포함시킴으로써 알 수 있으며, 종말점은 옅은 분홍색이 15초 이상 동안 지속될 때 발생된다. 수지의 산가는 적정에 사용되었던 ㎎ 단위의 KOH의 양을 적정된 시료 내의 g 단위의 수지의 중량으로 나눈 값과 동일하다. 즉, 산가는 1 g의 시료를 중화하는데 필요한 KOH의 ㎎과 동일하다.

본 발명의 각종 선택적 면에서, 수지의 산가는 약 70 미만, 또는 약 60 미만, 또는 약 50 미만, 또는 약 40 미만, 또는 약 30 미만, 또는 약 1-70, 또는 1-60, 또는 1-50, 또는 1-40, 약 1-30, 또는 5-70, 또는 5-60, 또는 5-50, 약 5-40, 또는 5-30, 또는 10-70, 또는 10-60, 또는 10-50, 약 10-40, 또는 10-30, 또는 15-70, 또는 15-60, 또는 15-50, 약 15-40, 또는 15-30이다. 리소그래피 잉크 배합물용 수지의 경우, 수지의 산가는 바람직하게는 약 10-30, 또는 약 20이다. 산가가 약 30-40을 넘는 경우, 수지는 다소 친수성이어서 물을 흡수하고 및(또는) 보존하는 경향이 있으며, 이는 수지가 습수액과 접촉하게 될 때 종종 단점이 된다. 수지가 그라비아 잉크 배합물인 경우, 수지는 바람직하게는 약 10-60, 또는 약 45의 산가를 갖는다. 실제로, 산가를 약 10 미만으로 감소시키는 것은 비용이 많이 들며 이러한 이유로 바람직하지 않다.

"연화점"으로 칭해지기도 하는 융점은 ASTM E28의 주제인 소위 "링 앤 볼" 방법에 의해 측정될 수 있다. 다르게는, 연화점 값은 메틀러 라보라토리스 (Mettler Laboratories; Highstown, NJ, USA)로부터의 연화점 장치를 이용하여 얻을 수 있다. 본원에 기재되고 보고된 융점 값은 다음 절차에 따라서 메틀러 FP90/FP83HT 컵 앤 볼 장치를 이용하여 얻어졌다: 2.80 ㎜ 바닥 오리피스 시료 컵을 시험될 용융 수지로 채운다. 과량의 수지를 제거하여 편평한 표면을 만든다. 고체 수지는 기포 제거되어야 한다. 시료 표면 상의 중앙에 있는 납 볼 (3.4 ±0.2 g)을 가진 카트리지에 시료 컵을 놓고 그 카트리지를 로에 놓는다. 다음 조건을 이용한다: 출발 온도는 예상 연화점 아래 20-25 ℃이며, 가열 속도는 1.5 ℃/분이다. 결과는 ℃로 보고한다. 이 절차에 따라서, 본 발명의 수지는 바람직하게는 본 발명의 각종 실시태양에서 90 ℃, 또는 100 ℃, 또는 110 ℃, 또는 120 ℃, 또는 130 ℃, 또는 140 ℃를 넘는 연화점을 가지며; 추가의 각종 실시태양에서 본 발명의 수지는 100-230 ℃, 110-230 ℃, 120-230 ℃, 130-230 ℃, 140-230 ℃, 100-200 ℃, 110-200 ℃, 120-200 ℃, 130-200 ℃, 140-200 ℃, 100-180 ℃, 110-180 ℃, 120-180 ℃, 130-180 ℃, 140-180 ℃, 100-160 ℃, 110-160 ℃, 120-160 ℃, 130-160 ℃ 또는 140-160 ℃의 범위 내의 연화점을 갖는다. 바람직한 리소그래피 인쇄용 수지는 약 105-185 ℃의 연화점을 가지며, 그라비아 인쇄용의 바람직한 수지는 약 135-185 ℃의 연화점을 갖는다.

수지의 연화점이 약 100 ℃ 미만일 때, 그것은 잉크 수지의 소비자가 종종 플레이크 형태의 제품을 선호하는 경우 수지로부터 플레이크를 형성하기가 어렵다. 따라서, 비교적 낮은 연화점 수지의 경우, 플레이크 보다는 수지의 용액을 형성하는 것이 편리할 수 있다.

본 발명의 수지는 그의 분자량 면에서 특징화될 수 있으며, 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 이용하는 통상적인 수단에 따라서 측정된다. GPC 분석은 워터스 모델 515 펌프 (Waters Instruments, Plymouth, MN, USA; www.wtrs.com), 워터스 모델 717 오토 인젝터 및 워터스 410 시차 굴절율 (RI) 검출기를 이용하여 수행될 수 있다. 성분들은 적당한 컬럼(들), 예를 들면 3 폴리머 랩스 혼합-B GPC 컬럼의 열을 통해 적당한 용매, 예를 들면 테트라히드로푸란 (THF)으로 용출된다 (Polymer Laboratories, Amherst, MA, USA; www.polymerlabs. com). 분자량은 폴리스티렌 표준물질로 보정된 컬럼에 대한 체류 시간의 비교에 의해 결정된다. 이들 조건하에서, 본 발명의 수지는 바람직하게는 본 발명의 각종 실시태양에서, 30,000-500,000, 또는 30,000-400,000, 또는 30,000-300,000, 또는 80,000-500,000, 또는 80,000-400,000, 또는 80,000-300,000, 또는 120,000-500,000, 또는 120,000-400,000, 또는 120,000-300,000, 또는 150,000-500,000, 또는 150,000-400,000, 또는 150,000-300,000 범위 내의 피크 분자량을 갖는다. 본 발명의 바람직한 수지는 약 200,000의 피크 분자량을 갖는다.

본 발명의 수지는 그의 용액 형태 면에서 특징화될 수 있다. 즉, 적합한 용매 중의 수지의 용액이 제조되며, 이 용액은 수지의 품질을 평가하기 위해 특징화된다. 이 용액은 바니시로서 칭해질 수 있으며, 바니시는 잉크를 제조하는데 이용될 수 있다. 다음 절차를 이용하여 본 발명의 수지를 함유하는 용액 (바니시)을 제조할 수 있으며, 바니시 자체가 본 발명의 일면이다. 이 절차에 이용되는 장치는 "써모트로닉 (Thermotronic)"으로 칭해지며, 그것은 테스트프린트, 인크. (Testprint, Inc.; Cherry Hill, NJ, USA; www.testprint.com)로부터 입수가능하다.

수지는 기계력 하에 파쇄되며, 파쇄 수지 및 시험 용매는 50 g의 총 시료 크기에 대해 금속 써모트로닉 시험관 내로 칭량 첨가된다. 바니시는 전형적으로 35-50 중량%, 바람직하게는 약 45 중량%의 수지 고형분 농도로 제조된다. 시험관은 써모트로닉에 놓여지고 PT-100 온도 프로브가 삽입된다. 써모트로닉은 다음 파라메터: 교반 속도 (RPM) 120; 가열 속도 (℃/분) 35; 표면 온도 (℃) 약 180-230 ℃; 보유 시간 (분) 약 2-10; 냉각 속도 (℃/분) 20을 이용하여 용액을 조절가능하게 가열한다. 이 목적에 적합한 용매로는 M47, TXIB, ARLO 및 N40HT가 있으며, M47은 현재 펜조일 프로덕츠 캄파니 (Pennzoil Products Company)의 부서인 매지 브라더스 (Magie Brothers, Franklin Park, IL)로부터의 "테크니컬 화이트 오일"인 MAGIESOL^{TM} M-47이며; TXIB는 이스트만 케미칼 (Eastman Chemical, Kingsport, TN)에 의해 판매되는 화학명 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디이소부티레이트의 가소제 에스테르이며; ARLO는 범용 화학제품인 알칼리 정제 아마인유이며; N40HT는 특정 수소처리된 나프텐계 석유 (화학 논문요약 서비스 등록 번호 64742-53-6)이며, 이러한 오일 종류 중 많은 것이 시판되고 있다 [예를 들면, San Joaquin Refining Co., Inc. Bakersfield, CA, USA 참조].

2가지의 다른 적합한 용매는 둘다 할터만 프로덕츠 (Dow Company의 자회사 (Channelview, TX, USA 소재); www.haltermann.com)로부터 입수가능한 PKWF® 및 PRINTOSOL® 용매로서 공지된 인쇄용 잉크 증류물이다. PRINTSOL® 6/9 AR은 ISO 3405 또는 ASTM D 86에 따른 1,013 kPa에서 260-290 ℃의 증류 범위; ISO 12185 또는 ASTM D 4052에 따른 15 ℃에서 875 ㎏/㎥의 밀도; DIN ISO 2977 또는 ASTM D 611에 따른 45 ℃의 아닐린 점, 50% w/w의 방향족 함량; ASTM D 1133에 따른 50의 함수량, 및 DIN 51423-2에 따른 1.490 n_D^{20}의 굴절율; 및 DIN IS0 3016 또는 ASTM D 97에 따른 -24 ℃ 미만의 유동점을 갖는 탄화수소 용매이다. PKWF® 6/9는 ISO 3405 또는 ASTM D 86에 따른 1,013 kPa에서 260-290 ℃의 증류 범위; ISO 12185 또는 ASTM D 4052에 따른 15 ℃에서 830 ㎏/㎥의 밀도; DIN ISO 2977 또는 ASTM D 611에 따른 76 ℃의 아닐린 점, 20% w/w의 방향족 함량; ASTM D 1133에 따른 27의 함수량, 및 DIN 51423-2에 따른 1.459의 굴절율; 및 DIN IS0 3016 또는 ASTM D 97에 따른 -18 ℃의 유동점을 갖는 탄화수소 용매이다. PKWF 6/9® AF는 ISO 3405 또는 ASTM D 86에 따른 1,013 kPa에서 260-290 ℃의 증류 범위; ISO 12185 또는 ASTM D 4052에 따른 15 ℃에서 777 ㎏/㎥의 밀도; DIN ISO 2977 또는 ASTM D 611에 따른 95 ℃의 아닐린 점, 1% w/w 이하의 방향족 함량; ASTM D 1133에 따른 20의 함수량, 및 DIN 51423-2에 따른 1.435의 굴절율; 및 DIN IS0 3016 또는 ASTM D 97에 따른 + 12 ℃의 유동점을 갖는 탄화수소 용매이다.

용매는 필요시에 함께 블렌딩될 수 있으며, 예를 들면 1:1 M47 및 TXIB가 용매로서 사용될 수 있다.

F. 잉크 및 바니시

본 발명은 잉크 배합물의 성분인 것으로 의도되는 용액을 포함한, 본 발명의 잉크 수지의 용액을 제공하며, 여기서 이들 후자의 용액은 통상적으로 바니시로서 알려져 있다. 그라비아 및 리소그래피 잉크에 유용한 바니시는 당업계의 숙련자에게 공지된 다른 특성들 중에서 그의 점도, 탄젠트 델타 (tan delta) 및 운점 (cloud point) 면에서 특징화될 수 있다. 레올로지 평가와 같은 평가 목적을 위한 바니시는 상기한 써모트로닉 장치를 이용하여 제조될 수 있다.

본 발명의 바니쉬에 대해 레올로지 흐름 측정은 이루어질 수 있다. 이 측정은 기하학적 간격으로 설정된 4 ㎝ 1° 원추를 이용하여 25 ℃에서 유동 모드로 TA 기기 (New Castle, DE, USA; www.tainst.com) AR-1000N 유동계를 이용하여 수행할 수 있다. 수집된 50 측정 지점에 대해 25s^{-1}의 전단 속도를 1분 동안 적용하였다. 최종 측정 지점은 유동 점도로서 간주되고 Pa.s로 보고된다. 이러한 조건하에서, 본 발명의 수지의 45 중량% PKWF 6/9 AR 용액은 바람직하게는 0.1 내지 450 Pa.s, 또는 0.5 내지 450 Pa.s, 또는 5 내지 450 Pa.s, 또는 0.1 내지 150 Pa.s, 또는 0.5 내지 150 Pa.s, 또는 5 내지 150 Pa.s의 유동 점도를 갖는다. 한 면에서, 용액의 바니시는 리소그래피 잉크용 수지의 경우 약 5 내지 150 Pa.s의 유동 점도를 갖는다. 한 면에서, 바니시의 유동 점도는 20-80 Pa.s이다.

레올로지 주파수 스위프 측정을 이용하여 본 발명의 바니시의 탄젠트 델타를 결정할 수 있다. 이 측정은 기하학적 간격으로 설정된 4 ㎝ 1° 원추를 이용하여 25 ℃에서 진동 모드로 TA 기기 AR 1000N 유동계를 이용하여 수지 용액의 레올로지를 결정함으로써 이루어진다. 1 Hz의 주파수는 0.10의 제어 변형을 이용하여 가해진다. 온도 스위프는 15분에 걸쳐 10 ℃에서 60 ℃로 이루어진다. 탄젠트 델타, G' (Dynes s^{-1}) 및 G" (Dynes s^{-1})는 23 ℃에서 보고된다. 본 발명의 바니시는 무한 내지 1.3의 탄젠트 델타를 가질 수 있지만, 더욱 바람직하게는 5 미만, 예를 들면 1.3-5의 탄젠트 델타를 갖는다.

운점은 표준 방법 ASTM D97 및 SCAN T5:67에 따라서 수지 용액에서 측정될 수 있다. 본 발명자는 테스트프린트, 인크. (Testprint, Inc.; Cherry Hill, NJ, USA; www.testprint.com)에서 입수가능한 케모트로닉 운점 시험기를 이용하여 운점을 측정하는 것을 선호한다. 운점을 측정하기 위해, 수지의 시료는 기계적으로 파쇄되고, 파쇄 수지 2.0 g 및 시험 용매 18.0 g은 케모트로닉 유리 시험관 내로 칭량 첨가된다. 그후에, 시험관은 케모트로닉 내에 놓여지고 PT-100 온도 프로브가 삽입된다. 케모트로닉은 용액을 가열하고, 자동적으로 냉각시키고 운점을 ℃로 보고한다. 모든 용매계에 대해 다음 파라메터가 이용된다: 40 ℃/분의 전형적인 속도로 230 ℃의 운정 온도로 가열하고, 230 ℃에서 2분 동안 유지하고, 그후에 40 ℃/분의 전형적인 속도로 냉각한다.

이러한 조건 하에서, 투명한 용액은 바람직하게는 25-180 ℃ 범위의 온도에서 생산된다. 리소그래피 인쇄의 경우, 수지의 운점은 그 수지가 적합한 잉크의 유형을 결정하는 가이드로서 사용될 수 있다. 예를 들면, 운점이 낮은 온도, 즉 약 50 ℃ 미만, 예를 들면 약 25 ℃인 경우, 수지는 매우 우수한 지방족 용해도를 가지며 안료 습윤에 사용될 수 있다. 운점이 중간 범위, 즉 약 50-150 ℃인 경우, 수지는 히트 세트 리소그래피용 잉크에 특히 유용할 수 있다. 운점이 높은 범위, 즉 약 150 ℃ 이상, 예를 들면 약 180 ℃인 경우, 수지는 시트피드 리소그래피용 잉크에 특히 유용할 수 있다. 그라비아 인쇄의 경우에는, 수지의 운점이 특별히 중요하지 않으며, 25-180 ℃ 범위의 운점이 적합하며, 이 운점은 용매 중 약 10 중량% 고형분으로 측정된다. 한 면에서, 본 발명의 수지는 180 ℃에서 광유에 10% 수지 고형분 농도로 완전히 용해된다.

특히 본 발명의 수지가 그라비아 인쇄용 잉크를 위한 성분일 때, 바니시의 톨루엔 희석성은 중요한 파라메터이다. 톨루엔 희석은 기지량의 수지염 용액을 칭량하고 인쇄 점도가 얻어질 때까지 그것을 톨루엔으로 희석함으로써 측정된다. 인쇄 점도는 수많은 제조업자 및 표준화 기구로부터 이용가능한 유동 또는 유출 컵을 이용하여 결정된다. 사용된 전형적인 컵은 쉘 #2 및 DIN 3 ㎜ 컵을 포함하며, 둘다는 특정 유동 시간에서 프레스 레디 잉크의 점도를 나타내도록 설계된다. 기지량의 수지염 용액은 표준 온도 (전형적으로, 21 ℃ 또는 25 ℃)에서 표준 유동 시간 (예를 들면, 쉘 #2 컵의 경우 18초 또는 3 ㎜ DIN 컵의 경우 25초)까지 희석되고 톨루엔의 양은 사용된 시료 크기 당 mL 또는 g으로 보고된다. 예를 들면, 수지염 용액 100 g의 점도를 감소시켜 25 ℃에서 쉘 #2 컵 상에서 18초의 유속을 얻기 위해 톨루엔 75 mL가 필요한 경우, 톨루엔 희석은 쉘 #2 컵 상에서 인쇄 점도를 얻는데 필요한 75 mL 톨루엔으로 보고된다. 한 면에서, 본 발명의 수지는 100 g의 35% 수지 고형분 톨루엔 용액에서 시작하여 21 ℃에서 60-280 mL 톨루엔, 3 ㎜ DIN 컵의 희석성을 갖는다.

그라비아 잉크를 위한 또다른 중요한 특성은 수지의 용액의 점도이다. 점도는 ISO 3219의 방법 ("액체 상태의 또는 분산액의 에멀젼으로서의 플라스틱, 중합체, 수지 - 전단 속도가 정해진 회전 점도계를 사용한 점도의 결정")에 따라서, 피지카 비스코랩 (Physica Viscolab) LC3 점도계를 사용하여 수지 또는 수지염 용액에 대해 측정된다. 이 점도계는 피지카 메스테크니크 게엠바하 (Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart, Germany (www.physica.de)로부터 입수가능하다. 회전 점도계를 이용하여, 본 발명의 수지의 35% 고형분 용액은 바람직하게는 50-350 mPa-sec의 점도를 갖는다.

본 발명은 또한 그라비아 또는 리소그래피 인쇄와 같은 인쇄에 적합한 잉크를 제공한다. 그라비아 인쇄시에, 인쇄될 화상이 조각되거나 에칭된 실린더가 잉크로 직접 압연되고 인쇄된 화상을 받는 기재로 직접 전달된다. 그라비아 인쇄는 아주 통상적인 상업적 인쇄 방식이며, 당업계에 숙련자에게 공지되어 있다. 그라비아 인쇄는 종종 잡지 소재, 금속 호일, 플라스틱 필름 및 카툰지와 같은 기재 상에 인쇄시에 사용된다.

본 발명의 그라비아 잉크는 용매, 착색제 및 선택적인 성능 향상 첨가제 이외에 본원에 개시된 수지를 함유한다. 본 발명의 수지는 단독으로 또는 공-수지와 함께 사용될 수 있다. 적합한 공-수지는 제한되는 것은 아니지만, 로진 변형 말레산 및 페놀 에스테르, 탄화수소 수지 및 알키드와 같은 통상적으로 알려진 공-수지를 포함한다. 그라비아 인쇄에 이용되는 중개 롤러 및(또는) 실린더의 부재로 인해, 그라비아 인쇄에 이용되는 잉크는 조각되거나 에칭된 실린더에 부여되는 스크래칭 양을 감소시키기 위해 아주 낮은 점도를 가져야 하고 미분쇄되어야 하며; 상기 인쇄 공정에 필요한 용매-민감성 (즉, 고무-구성됨) 이동 부분의 상대적 부재로 인해, 광범위한 용매가 그라비아 인쇄에 적합하게 사용된다. 적합한 용매는, 제한되는 것은 아니지만 광유, 방향족 및 에스테르 용매를 포함한다. 적합한 착색제는 플러쉬 칼라, 건조 안료 및 가용성 염료를 포함한다. 첨가제는, 제한되는 것은 아니지만 왁스, 습윤제 및 가소제를 포함할 수 있다. 상기한 재료 이외에, 잉크는 추가로 임의 수의 선택적 성분을 함유할 수 있으며, 선택적인 성분(들)은 잉크의 성능을 개선시킨다. 잉크 성능 특성은 색 농도, 광택, 스커프 (scuff) 내성, 블록킹 내성, 미스팅, 프레스에 대한 개방 시간 및 많은 다른 특성을 포함한다.

본 발명의 수지는 그라비아 잉크, 예를 들면 출판 그라비아 잉크를 위한 렛다운 비히클로서 특히 유용하다. 따라서, 안료 분산액은 안료 및 용액 수지염을 이용하여 제조될 수 있으며, 용액 수지염은 안료 분쇄에 통용되는 공지된 시판 제품이다. 안료 분산액이 목적하는 상태, 예를 들면 목적하는 평균 안료 입자 크기에 도달한 후에, 분산액은 렛다운 비히클로 희석된다. 착색제를 희석하는 것외에, 렛다운 비히클은 잉크에 다양한 목적하는 특성을 부여한다. 바람직한 특성은 광택 및 스커프 내성을 포함한다. 톨루엔과 같은 적합한 용매에 용해된 본 발명의 로진 페놀 수지는 그러한 렛다운 비히클의 성분으로 사용될 수 있다. 로진 페놀 수지는 일반적으로 그러한 비히클에 약 30-35% 고형분으로 존재할 것이다. 한 면에서, 본 발명은 바니시 형태의 본원에 기재된 페놀 수지를 제공한다.

리소그래피 인쇄는, 잉크를 기재로 직접 전달하는 그라비아 인쇄와 대조적으로, 잉크를 기재 상에 전달하기 전에 하나 또는 수개의 추가의 실린더 상에 압연시켜 잉크를 전달하는 방법이다. 리소그래피 인쇄 방법은 잉크가 수용액 (당업계에 습수액으로 공지됨)과 함께 전개되도록 하며, 여기서 습수액의 목적은 잉크를 받지 않는 기재 부분을 습윤시키는 것이다. 리소그래피 인쇄는 또한 포장 재료와 같은 기재 상에서의 인쇄에 이용되는 아주 통상적인 상업적 인쇄 방식이며, 당업계에 숙련자에게 공지되어 있다.

리소그래피 인쇄는 다음과 같은 주요한 2가지 유형: 시트-오프셋, 또는 개개의 기재 시트 상에서의 인쇄; 및 웹-오프셋, 또는 기재의 연속 롤 상에서의 인쇄로 구분된다. 이들 주요한 2가지 유형의 각각은 잉크 건조 기전을 기초로 서브클래스로 더 구분된다. 그러므로, 바람직한 리소그래피 잉크 결합제의 특성은 대부분 이용된 인쇄의 특정 유형 및 서브클래스에 좌우된다. 거의 모든 유형의 리소그래피 인쇄에 통상적으로 바람직한 일부 수지 특성은 고융점, 고점도, 고비점 저용해성 지방족 용매 중의 우수한 용해도, 우수한 안료 습윤 및 낮은 안료 반응성을 포함한다.

한 면에서, 본 발명의 수지는 자체-겔화 거동을 나타낸다. 즉, 그들은 탄화수소 용매를 겔화하기 위해 금속염의 존재를 필요로 하지 않는다. 수지가 자체-겔화되는지는 수지 및 용매의 혼합물의 점탄성을 측정할 수 있는 점도계를 사용하여 결정될 수 있다. 그의 점탄성을 측정하기 위해, 수지 및 광유의 용액은 성분들을 1:1.5 수지:광유 중량비로 180 ℃에서 30분 동안 혼합하여 제조한다. 광유는 240-270 ℃ 범위의 비점 및 72 ℃의 아닐린 점 (표준 광유 PKWF 4/7, 공급업체: Haltermann)을 가져야 한다. 이 혼합물은 실온으로 냉각되고, 용액의 탄젠트 델타는 점도계를 사용하여 측정된다. 예를 들면, 진동 회전 점도계 (23 ℃, 10°의 편각, 0.05 내지 5 Hz의 주파수 스위프 및 1-10 초$^{-1}$의 각 속도 범위 (오메가)에서 측정 장치 (원추) PK 20을 이용하는 하케 (Haake)로부터의 RV 20/CV 100 장치)는 자체-겔화 수지에 대해 <5의 탄젠트 델타 값을 제공한다.

인쇄 잉크는 본 발명의 수지염 조성물을 포함하는 렛다운 바니시에 착색제 (예를 들면, 플러쉬 칼라, 건조 안료 또는 가용성 염료), 첨가제 및 추가의 용매를 첨가하여 제조할 수 있다. 플러시 칼라는 안료 제조 공정 중에 사용된 용매 (물)가 탄화수소 또는 오일계 바니시로 대체된 안료의 형태이다. 그러한 바니시는 본 발명의 또는 통상의 수지, 수지염 또는 둘다의 조합물을 함유할 수 있다. 완성 잉크는 플러쉬 칼라 및 렛다운 바니시를 저전단 속도로 혼합하면서 첨가함으로써 제조될 수 있다. 혼합물은 비드 밀 또는 샷 밀을 통과하여 안료 입자 크기를 더 감소시키고 최종 잉크 특성을 개선시킬 수 있다. 가용성 염료는 에너지를 거의 또는 전혀 추가하지 않고 첨가되어 시스템에 색을 부여할 수 있다. 추가의 바니시 또는 용매가 첨가되어 목적하는 명세에 도달하도록 점착성, 유동성 및 점도를 조정할 수 있으며, 그후에 첨가제가 그 안에 혼합된다.

다음은 본 발명의 잉크에 포함될 수 있는 몇가지의 다른 선택적 성분이다. 브라운 파마자유 (BCO)는 잉크의 수 함침량을 감소시키기 위해, 예를 들면, 1-3 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 대두유 (SBO)는 종종 잉크의 점착성을 감소시키고 잉크의 유동성을 증가시키기 위해서 잉크에 사용되며, 이 경우의 전형적인 농도는 1-10 중량%이다. 오동유 (tung oil)는 잉크의 경화 속도를 증가시키기 위해 약 5-15 중량%의 농도로 잉크 배합물에 포함될 수 있다. 오동유는 또한 건조된 잉크의 경도를 증가시킬 수 있다. SBO와 같은 오동유는 잉크의 유동성을 증가시키고 그의 점착성을 감소시킬 수 있다. 알칼리 정제 아마인유 (ARLO)는 아마 종자로부터 추출되며, 대부분 리놀렌산으로 이루어진다. ARLO는 점착성 및 체질을 절단시켜 지나치게 "짧은" 잉크의 흐름을 증가시키고, ARLO와 반응할 수 있는 금속 건조제를 함유하는 잉크의 필름 무결성을 향상시키는데 사용될 수 있다. 잉크에 겔화 아마인유 (GLO)를 첨가하는 것은 헤비 잉크, 특히 시트피드 또는 웹 오프셋 잉크의 점착성을 감소시키는 편리한 방법이다. 이들 오일 각각은 범용 화학제품이며 많은 상업적 공급업체로부터 쉽게 입수가능하다.

당업계의 숙련자는 플러쉬 칼라, 건조 안료 또는 가용성 염료를 사용하여 인쇄 잉크를 제조하는 것에 익숙하며, 본 발명의 수지를 이용하여 그러한 인쇄 잉크를 제조하는 다른 절차를 채용할 수 있다. 따라서, 다음 실시예는 본 발명을 예시하는 것이며 본 발명은 그에 제한되지 않는다.

실시예

본 발명은 다음 실시예에 의해 더욱 상세히 예시된다. 다음 실시예에서, 화합물은 달리 명시하지 않으면 시약 등급의 것이며, 알드리치 케미칼 코. (Milwaukee, WI)와 같은 상업 공급업체로부터 구입하였다. SYLVAROS^{TM} 85 톨유 로진, SYLFAT^{TM} 2S 톨유 지방산 및 CENTURY M06^{TM} 모노머는 아리조나 케미칼 (Arizona Chemical; Jacksonville, FL)로부터 입수가능하다. 챠이니스 검 로진은 BFB 엔터프라이즈 (BFB Enterprises; Panama City Beach, FL)와 같은 공급업체로부터 입수가능하다. 시험 오일 6/9 및 6/9 AR은 할터만 프로덕츠 (Haltermann Products; Channelview, TX)로부터 입수가능한 광유가다. "45% AR"과 같은 값이 인용될 때, 이는 6/9 AR 시험 오일 중의 수지의 45 중량% 고형분 용액을 의미한다 (100 x 수지의 중량을 수지와 용매의 중량의 합으로 나눈 값).

표에서, "%"는 반응물의 총 중량을 기준으로 한 특정 반응물의 중량 백분율을 의미한다.

실시예 1

로진 변형 페놀 에스테르

표 1에 요약된 바와 같이, 반응 용기에 챠이니스 검 로진, CENTURY MO6^{TM} 모노머 및 페놀을 넣고, 약 150-170 ℃로 가열하였다. 혼합물을 용융시킨 후에, 용기에 산화 마그네슘 촉매 (약 15 g 크실렌에 분산됨)를 더 넣고, 결과 혼합물을 약 110 ℃로 냉각시켰다. 반응 용기에 91% 파라포름알데히드를 넣고, 결과 혼합물을 약 120 ℃에서 약 90분 동안 환류시킨 후 약 270 ℃ (@35 ℃/시간)로 가열하여 응축수가 제거되도록 하고 반응의 완결을 유도하였다.

[표 1]

로진 모노머 페놀 수지의 조성

CAS No.	성분	중량%
8050-09-7	챠이니스 검 로진	58.16
108-95-2	페놀	14.54
30525-89-4	파라포름알데히드, 91%	15.31
68955-98-6	CENTURY MO6^{TM} 단량체	11.63
1309-48-4	산화 마그네슘	0.36
	총 장입량 (g):	825.36
	최종 연화점 (℃):	155
	최종 산가 (mg KOH/g):	56

실시예 2-4

로진 변형 페놀 에스테르

이 실시예는 표 2에 나타낸 중량 백분율에 따라서 리소그래피 바니시 제조에 사용하기에 적합한 로진 변형 페놀 에스테르의 제조를 기재한다.

반응 용기에 챠이니스 검 로진, 톨유 로진, CENTURY MO6™ 모노머 및 페놀을 넣고, 약 150-170 ℃로 가열하였다. 로진을 용융시킨 후에, 용기에 산화 마그네슘 촉매 (약 10 g 크실렌에 분산됨)를 더 넣고, 결과 혼합물을 약 110 ℃로 냉각시켰다. 반응 용기에 91% 파라포름알데히드를 더 넣고, 결과 혼합물을 약 110-120 ℃에서 약 90분 동안 환류시킨 후 약 155 ℃로 가열하여 응축수가 제거되도록 하였다. 반응 용기에 말레산 무수물을 더 넣고, 결과 혼합물을 210 ℃로 가열하였다. 그후에, 반응 용기에 모노-펜타에리트리톨을 더 넣고, 결과 혼합물을 약 270 ℃로 가열하여 에스테르화로부터 생성된 물이 제거되도록 하였다. 반응 생성물을 광유에서의 점도 및 광유 용액으로부터의 운점의 측정을 위해 270 ℃에서 시간 단위로 시료채취하였다. 임의로, 반응 혼합물을 약 150 ℃에서 밤새 유지한 후, 혼합물을 270 ℃로 재가열하고 상기한 바와 같이 시료채취를 진행하였다. 목적하는 점도 및 고형분 수준에 도달하였을 때, 반응 혼합물을 약 250 ℃로 냉각하고 배출하였다.

[표 2]
로진 변형 페놀 에스테르의 조성

CAS No.	성분	중량%		
		실시예 2	실시예 3	실시예 4
8050-09-7	챠이니스 검 로진	43.85	47.48	44.2
8052-10-6	SYLVAROS™ 85 톨유 로진	18.79	20.35	19.0
108-95-2	페놀	8.50	5.52	8.6
30525-89-4	파라포름알데히드, 91%	6.94	4.50	7.0
68955-98-6	CENTURY MO6™ 모노머	11.33	7.01	10.6
1309-48-4	산화 마그네슘	0.15	0.11	0.1
108-31-6	말레산 무수물	1.22	3.78	1.2
115-77-5	모노-펜타에리트리톨	9.22	11.26	9.2
	총 장입량 (g):	2472	1141.6	1225
	최종 연화점 (℃):	130	150	138
	최종 점도 45% AR (Pa.s):	37.9	32.2	42.2
	레올로지 탄젠트 델타, 23 ℃, 45% AR:	5.186	n.d.	5.522
	최종 운점 (℃):	109	126	119
	최종 산가 (mg KOH/g):	19.3	20.3	22.3

실시예 5

로진 변형 페놀 에스테르

실시예 1-4에 기재된 바와 거의 동일한 절차에 따라서, 표 3의 반응물을 반응 용기에 넣었다.

[표 3]
수지-형성 반응 혼합물

	중량	중량%
검 로진	487.8 g	43.1%
톨유 로진	209 g	18.5%

모노머	144 g	12.7%
페놀	94.5 g	8.4%
MgO	1.6 g	0.2%
파라포름	86.2 g	7.6%
말레산 무수물	7.8 g	0.7%
펜타에리트리톨	100.5 g	8.8%
총 장입량	1,131.4 g	100%

실시예 5의 수지는 시험 오일에서 10 중량%로 측정되었을 때 105 ℃의 운점, 시험 오일에서 45 중량% 용액에 대해 측정되었을 때 23 ℃에서 26.2 Pascal의 점도 및 20.6의 산가를 가졌다.

실시예 6-8

로진 변형 페놀 에스테르

실시예 1-4에 기재된 바와 거의 동일한 절차에 따라서, 표 4의 반응물을 반응 용기에 넣었다. 결과 수지는 표 4에 나타낸 바와 같은 점도, 레올로지 및 운점에 대한 최종 값을 가졌다. 표 4의 데이타는 점도 및 운점 둘다가 페놀 수준 증가에 따라 증가됨을 나타낸다.

[표 4]

로진 변형 페놀 에스테르의 조성 및 특성

실시예 번호	6	7	8
챠이니스 검 로진 (%)	46	45.5	45
SYLVAROS™ 85 톨유 로진 (%)	20	19.5	19
MO6 (%)	10	10	10
페놀 (%)	7.5	8	8.5
파라포름알데히드 (%)	7.8	8.3	8.8
F/P	3	3	3
펜타에리트리톨 (%)	8.6	8.5	8.4
OH 과량	10	10	10
산화 마그네슘 (%)	0.2	0.2	0.2
말레산 무수물 (%)	0	0	0
운점 10% 6/9 (℃)	81	114	126
점도 35% 6/9 AR 블렌드 (Pa.s)	0.68	2.43	6.3
탄젠트 델타, 35% 6/9 AR 블렌드, 23 ℃	무한	126.9	11.23
탄젠트 델타, 35% 6/9 AR 블렌드, 41 ℃	무한	무한	무한
탄젠트 델타, 35% 6/9 AR 블렌드, 60 ℃	무한	무한	무한

실시예 9-11

로진 변형 페놀 에스테르

실시예 1-4에 기재된 바와 거의 동일한 절차에 따라서, 표 5의 반응물을 반응 용기에 넣었다. 결과 수지는 표 5에 나타낸 바와 같은 점도, 레올로지 및 운점에 대한 최종 값을 가졌다. 표 4에 비해, 실시예 9-11에 이용된 더 높은 페놀 수준은 더 높은 용액 점도 및 더 낮은 탄젠트 델타를 나타낸 수지를 제공하였다. 더 높은 모노머 수준을 이용하여 더 높은 점도에서 운점을 유지하였다. 이들 수지는 예를 들면, 시트피드 용도에 유용하다.

[표 5]

로진 변형 페놀 에스테르의 조성 및 특성

실시예 번호	9	10	11
챠이니스 검 로진 (%)	37	37	37
SYLVAROS™ 85 톨유 로진 (%)	16	16	16
MO6 (%)	20	20	20
페놀 (%)	9.5	9.5	9.5
파라포름알데히드 (%)	8.4	8.4	8.4
F/P	2.5	2.5	2.5
펜타에리트리톨 (%)	8.3	8.5	8.7
OH 과량	10	10	10
산화 마그네슘 (%)	0.2	0.2	0.2
말레산 무수물 (%)	0	0.25	0.5
운점 10% 6/9 (℃)	82	112	119
점도 35% 6/9 AR 블렌드 (Pa.s)	13.7	20.4	33.3
탄젠트 델타, 35% 6/9 AR 블렌드, 23 ℃	2.767	2.758	1.926
탄젠트 델타, 35% 6/9 AR 블렌드, 41 ℃	11.57	12.29	4.077
탄젠트 델타, 35% 6/9 AR 블렌드, 60 ℃	무한	무한	45.58

실시예 12-14

로진 변형 페놀 에스테르

실시예 1-4에 기재된 바와 거의 동일한 절차에 따라서, 표 6의 반응물을 반응 용기에 넣었다. 결과 수지는 표 6에 나타낸 바와 같은 점도, 레올로지 및 운점에 대한 최종 값을 가졌다. 표 5의 실시예에 비해, 표 6에 기재된 반응은 더 높은 모노머 수준을 이용하여 70 ℃ 미만의 운점을 가진 수지를 생산하였다. 이들 수지는 예를 들면, 히트셋 용도 및 안료 습윤 용도에 유용하다.

[표 6]

로진 변형 페놀 에스테르의 조성 및 특성

실시예 번호	12	13	14
챠이니스 검 로진 (%)	30	30	30
SYLVAROS™ 85 톨유 로진 (%)	13	13	13
MO6 (%)	30	30	30
페놀 (%)	9.5	9.5	9.5
파라포름알데히드 (%)	8	8	8
F/P	2.5	2.5	2.5
펜타에리트리톨 (%)	8.4	8.5	8.7
OH 과량	10	10	10
산화 마그네슘 (%)	0.2	0.2	0.2
말레산 무수물 (%)	0	0.25	0.5
운점 10% 6/9 (℃)	42	47	63
점도 35% 6/9 AR 블렌드 (Pa.s)	3.7	3.8	9.4
탄젠트 델타, 35% 6/9 AR 블렌드, 23 ℃			2.416
탄젠트 델타, 35% 6/9 AR 블렌드, 41 ℃			5.262
탄젠트 델타, 35% 6/9 AR 블렌드, 60 ℃			무한

실시예 15-17

로진 변형 페놀 에스테르

실시예 1-4에 기재된 바와 거의 동일한 절차에 따라서, 표 7의 반응물을 반응 용기에 넣었다. 결과 수지는 표 7에 나타낸 바와 같은 점도, 레올로지 및 운점에 대한 최종 값을 가졌다. 표 6에 비해, 표 7에 기재된 반응은 더 높은 페놀 및 모노머 부하를 이용하여 심지어 더 낮은 운점에서 유용한 점도를 나타내었다. 이들 수지는 예를 들면, 히트셋 용도 및 안료 습윤 용도에 적합하다.

[표 7]

로진 변형 페놀 에스테르의 조성

실시예 번호	15	16	17
챠이니스 검 로진 (%)	26	26	26
SYLVAROS™ 85 톨유 로진 (%)	11	11	11
M06 (%)	35	35	35
페놀 (%)	10	10.5	11
파라포름알데히드 (%)	8.7	9.0	9.5
F/P	2.5	2.5	2.5
펜타에리트리톨 (%)	8	8	8
OH 과량	10	10	10
산화 마그네슘 (%)	0.2	0.2	0.2
말레산 무수물 (%)	0	0	0
운점 10% 6/9 (℃)	35	45	101
점도 35% 6/9 AR 블렌드 (Pa.s)	1.2	4.6	11.9
탄젠트 델타, 35% 6/9 AR 블렌드, 23 ℃		1.931	1.901
탄젠트 델타, 35% 6/9 AR 블렌드, 41 ℃		3.058	3.693
탄젠트 델타, 35% 6/9 AR 블렌드, 60 ℃		7.734	30.79

실시예 18-24

로진 변형 페놀 에스테르

실시예 1-4에 기재된 바와 거의 동일한 절차에 따라서, 표 8의 반응물을 반응 용기에 넣었다. 이들 반응물 세트의 각각은 나타낸 시간 내에 겔화 생성물을 제공하였다. 하나 이상의 기능성 성분 (페놀, 파라포름알데히드 또는 말레산 무수물)이 반응 용기 내에 너무 높은 농도로 존재하였으므로 겔화가 일어났다.

본 발명의 수지는 바람직하게는 겔화된 수지가 아니며, 겔화 수지와 혼합물이 아니다. 바람직한 면에서, 본 발명의 수지는 고온에서 10 중량% 농도로 크실렌에 용해될 수 있으며, 냉각 시에 밝고 투명한 용액이 형성된다. 이는 임의의 겔을 함유하지 않는 수지를 나타내는 것이다.

[표 8]

로진 변형 페놀 에스테르의 조성

성분	중량%						
	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24
챠이니스 검 로진	37.31	30.21	30.30	27.20	27.09	27.04	29.11
SYLVAROS™ 85 톨유 로진	15.99	12.95	12.99	11.66	11.61	11.59	12.47
페놀	9.87	9.92	9.56	9.23	9.19	9.17	10.89
파라포름알데히드, 91%	8.64	8.68	8.40	8.10	8.07	8.05	9.53

CENTURY M06™ 모노머	19.74	29.76	30.20	34.01	33.87	33.79	29.70
산화 마그네슘	0.20	0.20	0.20	0.19	0.19	0.19	0.20
말레산 무수물	--	--	--	0.97	1.45	1.45	--
펜타에리트리톨	8.27	8.28	8.36	8.63	8.52	8.71	8.10
겔이 발견되었을 때의 시료채취 시간	7시간	4시간	5시간	3시간	2시간	2시간	4시간

실시예 25-36

로진 변형 페놀 에스테르

실시예 1-4에 기재된 바와 거의 동일한 절차에 따라서, 표 9의 반응물을 반응 용기에 넣었다. 이들 반응물 세트의 각각은 나타낸 시간 내에 겔화 생성물을 제공하였다. 실시예 18-24의 경우와 같이, 하나 이상의 기능성 성분 (페놀, 파라포름알데히드 또는 말레산 무수물)이 반응 용기 내에 너무 높은 농도로 존재하였으므로 겔화가 일어났다. 이전의 실시예 세트에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 수지는 바람직하게는 겔화된 수지가 아니며, 겔화 수지와 혼합물이 아니다.

[표 9]

로진 변형 페놀 에스테르의 조성

성분	중량%											
	실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28	실시예 29	실시예 30	실시예 31	실시예 32	실시예 33	실시예 34	실시예 35	실시예 36
챠이니스 검 로진	50.00	43.04	36.09	29.13	22.07	32.76	25.78	18.80	22.87	15.67	30.14	22.97
SYLVAROS™ 85 톨유 로진	21.43	18.45	15.47	12.49	9.47	14.04	11.05	8.06	9.80	6.72	12.92	9.85
페놀	9.92	9.92	9.91	9.91	9.93	12.45	12.44	12.44	9.40	9.45	9.11	9.28
파라포름알데히드, 91%	10.44	10.43	10.43	10.43	10.45	13.09	13.09	13.08	9.89	9.94	9.59	9.77
CENTURY M06™ 모노머	--	9.92	19.83	29.73	39.73	19.91	29.86	39.80	39.60	49.75	29.77	39.66
산화 마그네슘	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
펜타에리트리톨	8.02	8.05	8.08	8.12	8.15	7.56	7.59	7.62	8.25	8.27	8.28	8.27
겔이 발견되었을 때의 시료채취 시간	4시간	4시간	4시간	4시간	2시간	<2 시간	<2 시간	<2 시간	4시간	2시간	4시간	5시간

실시예 37-50

로진 변형 페놀 에스테르

실시예 1-4에 기재된 바와 거의 동일한 절차에 따라서, 표 10의 반응물을 반응 용기에 넣었다. 결과 수지는 표 10에 나타낸 바와 같은 점도, 레올로지, 운점, 분자량, 연화점 및 산가에 대한 최종 값을 가졌다. 표 10의 반응 조건은, 예를 들면 반응물 중에 말레산 무수물을 포함하는 효과를 예시한다.

[표 10]

로진 변형 페놀 에스테르의 조성 및 특성

성분	중량%													
	실시예 37	실시예 38	실시예 39	실시예 40	실시예 41	실시예42	실시예 43	실시예44	실시예45	실시예46	실시예 47	실시예48	실시예 49	실시예 50
챠이니스 검 로진	37.36	37.20	30.30	30.03	30.21	23.25	29.75	22.82	26.77	26.44	25.64	30.08	29.95	29.62
SYLVAROS™ 85 톨유 로진	16.01	15.94	12.99	12.87	12.95	9.97	12.75	9.78	11.47	11.33	10.99	12.89	12.83	12.69
페놀	9.57	9.52	9.56	9.48	9.92	9.92	10.38	10.37	9.91	10.33	10.89	9.88	9.83	10.33
파라포름알데히드, 91%	8.40	8.36	8.40	8.32	8.68	8.86	9.08	9.08	8.67	9.04	9.53	8.64	8.61	9.04
CENTURY MO6™ 모노머	20.14	20.05	30.20	29.93	29.76	39.67	29.65	39.52	34.68	34.43	34.64	29.63	29.50	29.52
산화마그네슘	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
말레산무수물	--	0.25	--	0.50	--	--	--	--	--	--	--	0.25	0.49	0.25
펜타에리트리톨	8.32	8.47	8.36	8.66	8.28	8.32	8.20	8.23	8.31	8.22	8.12	8.44	8.59	8.36
Mn (평균, amu):	2209	1629	1950	1612	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mw (중량-평균,amu):	369722	240487	389453	178458	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
최종 산가 (mg KOH/g):	n.d.	24.8	n.d.	n.d.	20.4	22.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	24.2	23.2	n.d.
연화점 (℃)	137	131	117	124	119	169	127	148	131	n.d.	134	109	167	139
점도 (Pa.s)														
AR 블렌드 (35%/45%):	13.7 /n.d.	20.4/ n.d.	3.7/ 12.7	9.4/ n.d.	7.5/ 23.9	5.5/ n.d.	8.5/ 27.8	6.5/ 16.9	1.2/ n.d.	4.6/ n.d.	11.9/ n.d.	5.2/ n.d.	14.3/ n.d.	19.6/ n.d.
50% M47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	132.8	n.d.	133.0	n.d.	66.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
운점(℃)														
10% 6/9:	82	112	42	63	53	36	71	45	35	45	101	50	67	91
10% 6/9 AF:	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	168	210	210	172	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10% 6/9 AFN:	162	n.d.	108	162	131	n.d.	159	143	116	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
레올로지 탄젠트 델타 (35% AR 블렌드)														
23 ℃:	2.767	2.758	n.d.	2.416	2.209	1.770	2.221	1.931	n.d.	1.931	1.901	3.008	1.389	1.544
41 ℃:	11.57	12.29	n.d.	5.262	4.516	2.445	4.267	3.058	n.d.	3.058	3.693	8.248	1.726	2.204
60 ℃:	무한	무한	n.d.	무한	52.68	3.937	27.84	7.734	n.d.	7.734	30.79	무한	2.254	3.971

실시예 51

로진 변형 페놀 에스테르

이 실시예는 표 11에 나타낸 중량 백분율에 따라서 출판 그라비아 바니시 제조에 사용하기에 적합한 로진 변형 페놀 에스테르의 제조를 기재한다.

반응 용기에 불활성 가스 살포하에 톨유 로진 및 CENTURY MO6™ 모노머를 넣었다. 로진을 용융시킨 후에, 혼합물을 약 110 ℃로 냉각시키고, 용기에 산화 마그네슘 촉매의 슬러리 (크실렌에 분산됨)를 더 넣었다. 그후에, 반응 용기에 추가의 크실렌 (잔류 슬러리를 수집하는데 사용됨), 페놀, 폴리메틸실록산 및 91% 파라포름알데히드를 더 넣고, 결과 혼합물을 약 110-120 ℃에서 약 2시간 동안 환류시키고, 기포를 감소시키는데 필요한 추가의 폴리메틸실록산을 용기에 넣었다. 그후에, 반응 혼합물을 약 210 ℃로 가열하고, 반응 용기에 부유방지액 및 펜타에리트리톨을 더 넣었다. 그후에, 결과 혼합물을 약 270 ℃로 가열하여 에스테르화로부터 생성된 물이 제거되도록 하였다. 270 ℃에 도달한 후에 (또는 270 ℃의 온도로 가열한지 약 6시간 후에), 반응 생성물을 광유에서의 점도 및 광유 용액으로부터의 운점의 측정을 위해 시간 단위로 시료 채취하였다. 목적하는 점도 및 고형분 수준에 도달하였을 때, 반응 혼합물을 약 250 ℃로 냉각하고 배출하였다.

[표 11]

로진 변형 페놀 에스테르의 조성

CAS No.	성분	중량%
8052-10-6	SYLVAROS™ 85 톨유 로진	52.32
108-95-2	페놀	9.38
30525-89-4	파라포름알데히드, 91%	8.23
68955-98-6	CENTURY MO6™ 모노머	19.74
1309-48-4	산화 마그네슘 (MgO)	0.20
1330-20-7	MgO를 분산시키기 위한 크실렌	1.22
1330-20-7	슬러리 워시를 위한 크실렌	1.22
	폴리메틸실록산 (화이트 스피리트 중 1%)	<0.01
	트로이키드 부유방지액 (AFL)	<0.01
115-77-5	펜타에리트리톨	7.68
	총 장입량 (kg):	22200
	최종 연화점 (℃):	136
	최종 점도 톨루엔 중 35% (mPa.s):	175
	외관:	투명함
	최종 산가 (mg KOH/g):	20

실시예 52

로진 변형 페놀 에스테르

이 실시예는 표 12에 나타낸 중량 백분율에 따라서 리소그래피 바니시 제조에 사용하기에 적합한 로진 변형 페놀 에스테르의 제조를 기재한다.

반응 용기에 불활성 가스 살포하에 검 로진, 톨유 로진 및 CENTURY MO6™ 모노머를 넣었다. 로진을 용융시킨 후에, 혼합물을 약 110 ℃로 냉각시키고, 용기에 산화 마그네슘 촉매의 슬러리 (크실렌에 분산됨)를 더 넣었다. 그후에, 반응 용기에 추가의 크실렌 (잔류 슬러리를 수집하는데 사용됨), 페놀, 폴리메틸실록산 및 91% 파라포름알데히드를 더 넣고, 결과 혼합물을 약 105-120 ℃에서 약 90분 동안 환류시키고, 기포를 감소시키는데 필요한 추가의 폴리메틸실록산을 용기에 넣었다. 그후에, 반응 혼합물을 약 155 ℃로 가열하고, 반응 용기에 말레산 무수물을 더 넣었다. 그후에, 반응 혼합물을 약 210 ℃로 가열하고, 말레산 무수물의 첨가 후에 90분 이내에 펜타에리트리톨이 첨가되도록 반응 용기에 부유방지액 및 펜타에리트리톨을 더 넣었다. 그후에, 결과 혼합물을 약 270 ℃로 가열하여 에스테르화로부터 생성된 물이 제거되도록 하였다. 270 ℃에 도달한 후에 (또는 270 ℃의 온도로 가열한지 약 6시간 후에), 반응 생성물을 광유에서의 점도 및 광유 용액으로부터의 운점의 측정을 위해 시간 단위로 시료채취하였다. 목적하는 점도 및 고형분 수준에 도달하였을 때, 반응 혼합물을 약 250 ℃로 냉각하고 배출하였다.

[표 12]

로진 변형 페놀 에스테르의 조성

CAS No.	성분	중량%
8050-09-7	차이니스 검 로진	41.55
8052-10-6	SYLVAROS™ 85 톨유 로진	17.81
108-95-2	페놀	8.85
30525-89-4	파라포름알데히드, 91%	7.45
68955-98-6	CENTURY MO6™ 모노머	14.57
1309-48-4	산화 마그네슘 (MgO)	0.14
108-31-6	말레산 무수물	0.77
	폴리메틸실록산 (화이트 스피리트 중 1%)	<0.01
	트로이키드 부유방지액 (AFL)	<0.01

115-77-5	펜타에리트리톨	8.93
	총 장입량 (kg):	22203
	최종 연화점 (℃):	140
	최종 점도 45% AR (Pa.s):	23
	운점 (℃):	96
	외관:	투명함
	최종 산가 (mg KOH/g):	19

이 명세서에 언급되고 및(또는) 출원 데이타 시트에 기록된 상기 모든 미국 특허, 미국 특허 출원 공보, 미국 특허 출원, 외국 특허, 외국 특허 출원 및 비-특허 공보는 본원에 전체적으로 참고로 포함된다.

상기한 바로부터, 본 발명의 특정 실시태양이 예시의 목적으로 본원에 기재되었지만, 각종 변형이 본 발명의 취지 및 범위에서 벗어나지 않고 이루어질 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구의 범위에 의한 것을 제외하고는 제한되지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

지방산, 수지산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하는 반응물을 고온에서 수지를 형성하기에 충분한 시간 동안 유지하는 것을 포함하는, 상기 반응물로부터 수지를 형성하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 반응물이 폴리올을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 반응물이 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 반응물이 금속 산화물을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 반응물이 페놀을 포함하는 것인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 반응물이 페놀 이외의 페놀 화합물을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 수지가 1-70의 산가를 갖는 것인 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 수지가 100-230 ℃의 연화점을 갖는 것인 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 수지가 110 ℃를 넘는 연화점을 갖는 것인 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 수지가 30,000-500,000의 피크 분자량을 갖는 것인 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, PKWF 6/9 AR 중의 수지의 45 중량% 용액이 25 ℃에서 0.1-450 Pa.s의 유동 점도를 갖는 것인 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, PKWF 6/9 AR 중의 수지의 45 중량% 용액이 25 ℃에서 0.1-150 Pa.s의 유동 점도를 갖는 것인 방법.

청구항 13.

제1항에 있어서, PKWF 6/9 AR 중의 수지의 45 중량% 용액이 무한 내지 1.5의 탄젠트 델타 (tan delta)를 갖는 것인 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, M47 용매 중의 수지의 10 중량% 용액이 약 50 ℃ 미만의 운점 (cloud point)을 갖는 것인 방법.

청구항 15.

제1항에 있어서, M47 용매 중의 수지의 10 중량% 용액이 50-150 ℃의 운점을 갖는 것인 방법.

청구항 16.

제1항에 있어서, M47 용매 중의 수지의 10 중량% 용액이 약 150 ℃를 넘는 운점을 갖는 것인 방법.

청구항 17.

제1항에 있어서, M47 용매 중의 수지의 10 중량% 용액이 75-180 ℃의 운점을 갖는 것인 방법.

청구항 18.

제1항에 있어서, 수지가 180 ℃에서 10% 고형분일때 M47에 완전히 용해되는 것인 방법.

청구항 19.

제1항에 있어서, 수지가 1:1.5의 수지:광유 중량비일때 광유에서 자체-겔화되는 것인 방법.

청구항 20.

제1항에 있어서, 수지가 회전 점도계에서 측정될 때 35% 고형분에서 50-350 mPa.s의 점도를 갖는 것인 방법.

청구항 21.

제1항에 있어서, 수지가 100 g의 35% 수지 고형분 톨루엔 용액에서 시작하여 21 ℃에서 60-280 mL 톨루엔, DIN 3의 희석성을 갖는 방법.

청구항 22.

제1항에 있어서, 수지가 리소그래피 잉크 수지로 사용하기에 적합한 것인 방법.

청구항 23.

제1항에 있어서, 수지가 그라비아 잉크 수지로 사용하기에 적합한 것인 방법.

청구항 24.

제1항에 있어서, 페놀이 반응물에 존재하는 페놀 화합물의 20 중량% 이상을 구성하는 것인 방법.

청구항 25.

제1항에 있어서, 페놀이 반응물에 존재하는 페놀 화합물의 35 중량% 이상을 구성하는 것인 방법.

청구항 26.

제1항에 있어서, 수지산이 반응물의 총 중량을 기준으로 반응물의 30-60 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 27.

제1항에 있어서, 로진이 수지산의 공급원인 방법.

청구항 28.

제1항에 있어서, 지방산이 반응물의 총 중량을 기준으로 반응물의 65 중량% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 29.

제1항에 있어서, 로진에 존재하는 지방산을 제외하고 지방산이 반응물의 총 중량의 5-40 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 30.

제1항에 있어서, 로진에 존재하는 지방산을 제외하고 지방산이 반응물의 총 중량의 10-40 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 31.

제1항에 있어서, 반응물이 톨유 로진, 검 로진 및 우드 로진으로 이루어진 군에서 선택된 로진을 포함하고, 지방산이 화학식 R^1-COOH (여기서, R^1은 14개 이상의 탄소를 갖는 히드로카르빌 기임)의 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 32.

제31항에 있어서, 반응물에 존재하는 로진, 지방산, 페놀 화합물 및 알데히드의 총 중량을 기준으로, 로진이 35-90 중량%를 구성하고, 지방산이 10-35 중량%를 구성하고, 페놀 화합물 + 알데히드의 총 중량이 10-30 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 33.

제32항에 있어서, 반응 혼합물 내 로진의 중량이 반응 혼합물에 존재하는 지방산의 중량보다 50% 이상 더 큰 것인 방법.

청구항 34.

제31항에 있어서, 반응물이 폴리올을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 35.

제34항에 있어서, 폴리올이 펜타에리트리톨인 방법.

청구항 36.

제31항에 있어서, 반응물이 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 37.

제36항에 있어서, α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물이 말레산 무수물을 포함하는 것인 방법.

청구항 38.

제1항에 있어서, 로진에 존재하는 지방산을 제외하고 지방산이 반응물의 총 중량의 5-40 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 39.

제1항에 있어서, 알데히드가 반응물의 총 중량의 40 중량% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 40.

제1항에 있어서, 알데히드가 반응물의 총 중량의 5-15 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 41.

제1항에 있어서, 페놀을 포함한 페놀 화합물이 반응물의 총 중량의 50 중량% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 42.

제2항에 있어서, 폴리올이 반응물의 총 중량의 15 중량% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 43.

제2항에 있어서, 폴리올이 반응물의 총 중량의 5-15 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 44.

제3항에 있어서, α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물이 반응물의 총 중량의 8 중량% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 45.

제3항에 있어서, α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물이 반응물의 총 중량의 0.05-7 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 46.

제4항에 있어서, 금속 산화물이 반응물의 총 중량의 0.01-1 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 47.

제1항에 있어서, 반응물이 로진을 포함하고, 로진이 수지산의 공급원인 방법.

청구항 48.

제1항에 있어서, 톨유 로진이 수지산의 공급원인 방법.

청구항 49.

제1항에 있어서, 검 로진 및(또는) 우드 로진이 수지산의 공급원인 방법.

청구항 50.

제1항에 있어서, 수지산이 수지산 염, 수지산 에스테르, 수지산 이량체 및 수지산 부가물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 51.

제1항에 있어서, 수지산이 천연 수지산인 방법.

청구항 52.

제51항에 있어서, 지방산이 톨유 지방산 또는 모노머 (Monomer)를 포함하는 것인 방법.

청구항 53.

제1항에 있어서, 반응물이 단량체를 포함하고, 단량체가 지방산의 공급원인 방법.

청구항 54.

제1항에 있어서, 반응물이 식물성 지방산을 포함하고, 식물성 지방산이 지방산의 공급원인 방법.

청구항 55.

제1항에 있어서, 반응물이 동물성 지방산을 포함하고, 동물성 지방산이 지방산의 공급원인 방법.

청구항 56.

제1항에 있어서, 반응물이 지방산 에스테르를 포함하고, 지방산 에스테르가 지방산의 공급원인 방법.

청구항 57.

제1항에 있어서, 반응물이 파라포름알데히드를 포함하고, 파라포름알데히드가 알데히드의 공급원인 방법.

청구항 58.

제1항에 있어서, 공비 증류가 수지로부터 물을 제거하는 데 사용되지 않는 방법.

청구항 59.

제1항에 있어서, 고온에서 물을 공비 증류할 수 있는 불활성 유기 용매가 물의 공비 증류를 위한 연행제 (entraining agent)로 사용되지 않는 방법.

청구항 60.

제1항의 방법에 의해 제조되는 수지.

청구항 61.

제1항의 방법에 의해 제조되는 수지 및 용매를 포함하는 바니시.

청구항 62.

제61항에 있어서, 용매가 탄화수소인 바니시.

청구항 63.

제60항의 수지를 포함하는 리소그래피 잉크.

청구항 64.

제60항의 수지를 포함하는 그라비아 잉크.

청구항 65.

로진, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하며, 여기서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물이 수지를 형성하는데 사용되는 모든 페놀 화합물의 25 중량% 이상을 구성하는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하는, 수지의 제조 방법.

청구항 66.

제65항에 있어서, 페놀이 페놀 화합물의 35 중량% 이상을 구성하는 것인 방법.

청구항 67.

제65항에 있어서, 페놀이 페놀 화합물의 55 중량% 이상을 구성하는 것인 방법.

청구항 68.

제65항에 있어서, 로진이 반응물의 85 중량% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 69.

제68항에 있어서, 로진이 반응물의 35-70 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 70.

제65항에 있어서, 지방산이 반응물의 65 중량% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 71.

제70항에 있어서, 지방산이 반응물의 5-40 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 72.

제65항에 있어서, 알데히드가 반응물의 40 중량% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 73.

제72항에 있어서, 알데히드가 반응물의 5-15 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 74.

제65항에 있어서, 페놀 화합물(들)이 반응물의 50 중량% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 75.

제74항에 있어서, 페놀 화합물(들)이 반응물의 5-15 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 76.

제65항에 있어서, 지방산이 톨유 지방산 (TOFA)을 포함하는 것인 방법.

청구항 77.

제65항에 있어서, 지방산이 단량체를 포함하는 것인 방법.

청구항 78.

제65항에 있어서, 알데히드가 포름알데히드를 포함하는 것인 방법.

청구항 79.

제65항에 있어서, 로진이 검 로진을 포함하는 것인 방법.

청구항 80.

제65항에 있어서, 로진이 톨유 로진을 포함하는 것인 방법.

청구항 81.

제65항에 있어서, 반응물이 폴리올을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 82.

제81항에 있어서, 폴리올이 성분들의 15 중량% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 83.

제82항에 있어서, 폴리올이 펜타에리트리톨을 포함하는 것인 방법.

청구항 84.

제65항에 있어서, 반응물이 α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 85.

제84항에 있어서, α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물이 성분들의 8 중량% 이하를 구성하는 것인 방법.

청구항 86.

제85항에 있어서, α,β-올레핀계 불포화 카르보닐 화합물이 말레산 무수물을 포함하는 것인 방법.

청구항 87.

제65항에 있어서, 수지가 1:1.5의 수지:광유 중량비일때 광유에서 자체-겔화되는 것인 방법.

청구항 88.

제65항에 있어서, 수지가 180 ℃에서 10% 고형분일때 광유에 완전히 용해되는 것인 방법.

청구항 89.

제65항에 있어서, 수지가 120 ℃를 넘는 연화점을 갖는 것인 방법.

청구항 90.

제65항에 있어서, 탄화수소 용매 중의 수지의 45 중량% 용액이 25 ℃에서 0.1 내지 150 Pa.s의 유동 점도를 갖는 것인 방법.

청구항 91.

제65항에 있어서, 수지가 리소그래피 잉크 수지로 사용하기에 적합한 것인 방법.

청구항 92.

제65항에 있어서, 수지가 그라비아 잉크 수지로 사용하기에 적합한 것인 방법.

청구항 93.

제65항에 있어서, 공비 증류가 수지로부터 물을 제거하는 데 사용되지 않는 방법.

청구항 94.

제65항에 있어서, 고온에서 물을 공비 증류할 수 있는 불활성 유기 용매가 물의 공비 증류를 위한 연행제로 사용되지 않는 방법.

청구항 95.

제65항의 방법에 의해 제조되는 수지.

청구항 96.

제65항의 방법에 의해 제조되는 수지 및 용매를 포함하는 바니시.

청구항 97.

제96항에 있어서, 용매가 탄화수소인 바니시.

청구항 98.

제95항의 수지를 포함하는 리소그래피 잉크.

청구항 99.

제95항의 수지를 포함하는 그라비아 잉크.

청구항 100.

수지산, 지방산, 알데히드 및 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물을 포함하며, 여기서 지방산이 상기 나열된 반응물의 중량의 5% 이상을 구성하는 반응물을 고온에서 반응시키는 것을 포함하며 수지가 105 ℃ 이상의 연화점을 갖는, 수지의 제조 방법.

청구항 101.

제100항에 있어서, 수지가 120 ℃ 이상의 연화점을 갖는 것인 방법.

청구항 102.

제100항에 있어서, 지방산이 상기 나열된 반응물의 중량의 15% 이상을 구성하는 것인 방법.

청구항 103.

제100항에 있어서, 지방산이 상기 나열된 반응물의 중량의 20% 이상을 구성하는 것인 방법.

청구항 104.

제100항에 있어서, 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물이 반응물 중에 존재하는 모든 페놀 화합물의 5 중량% 이상을 구성하는 것인 방법.

청구항 105.

제100항에 있어서, 알데히드와의 반응성 면에서 적어도 삼관능성인 페놀 화합물이 반응물 중에 존재하는 모든 페놀 화합물의 10 중량% 이상을 구성하는 것인 방법.