



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월23일
(11) 등록번호 10-2366371
(24) 등록일자 2022년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09F 1/04 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01) C08L 33/08 (2006.01)
C09J 193/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09F 1/04 (2013.01)
C08L 23/0853 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7010633
(22) 출원일자(국제) 2014년09월26일
심사청구일자 2019년09월24일
(85) 번역문제출일자 2016년04월22일
(65) 공개번호 10-2016-0061380
(43) 공개일자 2016년05월31일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/057685
(87) 국제공개번호 WO 2015/048421
국제공개일자 2015년04월02일
(30) 우선권주장
61/883,754 2013년09월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009084421 A*
W02013133407 A1
US04585584 A
US04283317 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
크라톤 케미칼, 엘엘씨
미국 플로리다 잭슨빌 사우스사이드 불러바드
9000 스위트 1200 (우편번호 32256)
(72) 발명자
윌리엄스, 폴, 에이.
미국 31410 조지아주 사바나 글로스터 로드 205
넬슨, 로이드, 에이.
미국 31410 조지아주 사바나 티크우드 드라이브
107
(74) 대리인
차윤근

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이정아

(54) 발명의 명칭 로진 에스테르 및 그의 조성물

(57) 요약

로진 에스테르가 제공된다. 로진 에스테르는 개선된 색 (예를 들어, 로진 에스테르는 8.5 이하의 니트 가드너 색을 가질 수 있다), 개선된 산화적 안정성 (예를 들어, 1000 ppm 이하의 항산화제가 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 로진 에스테르는 75분 이상의, 130°C에서의 산화적 유도 시간을 나타낼 수 있다), 개선된 색 안정성 (예를 들어, 로진 에스테르는 3시간의 기간 동안 160°C의 온도로 가열될 경우 니트 가드너 색에서 10% 미만의 변화를 나타낼 수 있다), 또는 그의 조합을 나타낼 수 있다. 또한, 로진 에스테르를 포함하는 중합체 조성물뿐만 아니라, 로진 에스테르의 제조 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08L 31/04 (2013.01)

C08L 33/08 (2013.01)

C08L 9/06 (2013.01)

C09J 193/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

70 중량% 이상의 에스테르화 테히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산을 포함하는 로진 에스테르로서,

상기 로진 에스테르는 수소화된 로진 에스테르이며, 1000 ppm 이하의 항산화제가 상기 수소화된 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 상기 수소화된 로진 에스테르가 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 것으로서 75분 이상의, 130℃에서의 산화적 유도 시간을 나타내고,

상기 수소화된 로진 에스테르가 ASTM D5296-05에 기재된 바에 따라 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 측정된 것으로서 800 g/mol 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 것인,

로진 에스테르.

청구항 2

제1항에 있어서, 에스테르화 테히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비가 1.3:1 내지 1:2.6의 범위인, 로진 에스테르.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수소화된 로진 에스테르가 8.5 이하의 니트 가드너 색을 갖는, 로진 에스테르.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수소화된 로진 에스테르가 3시간의 기간 동안 160℃의 온도로 가열될 경우 니트 가드너 색에서 10% 미만의 변화를 나타내는, 로진 에스테르.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 1000 ppm 이하의 항산화제가 상기 수소화된 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 상기 수소화된 로진 에스테르가 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 것으로서 120분 이상의, 130℃에서의 산화적 유도 시간을 나타내는, 로진 에스테르.

청구항 6

70 중량% 이상의 에스테르화 테히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산을 포함하는 로진 에스테르로서,

상기 로진 에스테르는 수소화된 로진 에스테르이며, 1000 ppm 이하의 항산화제가 상기 수소화된 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 상기 수소화된 로진 에스테르가 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 것으로서 75분 이상의, 130℃에서의 산화적 유도 시간을 나타내고, 상기 수소화된 로진 에스테르가 ASTM D5296-05에 기재된 바에 따라 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 측정된 것으로서 800 g/mol 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 것이고,

여기서 에스테르화 테히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비가 1:0.80 내지 1:0.25의 범위인,

로진 에스테르.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 수소화된 로진 에스테르가 3시간의 기간 동안 160℃의 온도로 가열될 경우 니트 가드너 색에서 10% 미만의 변화를 나타내는, 로진 에스테르.

청구항 8

하기를 포함하는, 수소화된 로진 에스테르의 제조 방법으로서:

- (a) 로진을 알콜로 에스테르화하여 로진 에스테르를 형성시키는 것; 및
- (b) 로진 에스테르를 수소화하여 수소화된 로진 에스테르를 형성시킴:

여기서, 에스테르화 단계 (a) 및 수소화 단계 (b)가 활성탄의 존재 하에 수행되고, 에스테르화 단계 (a)에서 항산화제가 첨가되는 것이고,

상기 수소화된 로진 에스테르는 70 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산을 포함하는 것이고,

상기 수소화된 로진 에스테르는 1000 ppm 이하의 항산화제가 상기 수소화된 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 상기 수소화된 로진 에스테르가 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 것으로서 75분 이상의, 130℃에서의 산화적 유도 시간을 나타내고, 상기 수소화된 로진 에스테르가 ASTM D5296-05에 기재된 바에 따라 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 측정된 것으로서 800 g/mol 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 것인,

수소화된 로진 에스테르의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 로진이 톨유 로진, 검 로진, 우드 로진, 또는 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 로진 에스테르가 15 이하의 산가를 갖는 것인 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비가 1.3:1 내지 1:2.6의 범위인 방법.

청구항 12

(a) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체, 또는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 2종 이상의 중합체의 블렌드, 및

(b) 70 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산을 포함하고, 여기서 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비가 1.3:1 내지 1:2.6의 범위에 이르는 것인, 수소화된 로진 에스테르

를 포함하는 조성물로서,

1000 ppm 이하의 항산화제가 상기 수소화된 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 상기 수소화된 로진 에스테르가 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 것으로서 75분 이상의, 130℃에서의 산화적 유도 시간을 나타내고, 상기 수소화된 로진 에스테르가 ASTM D5296-05에 기재된 바에 따라 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 측정된 것으로서 800 g/mol 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 것인,

조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체가 스티렌, 에틸렌, 부타디엔, 이소프렌, (메트)아크릴레이트 단량체, 비닐 아세테이트, 비닐 에스테르 단량체, 및 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 14

(a) 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체, 또는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 2종 이상의 중합체의 블렌드, 및

(b) 70 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산을 포함하는 수소화된 로진 에스테르

를 포함하는 조성물로서,

1000 ppm 이하의 항산화제가 상기 수소화된 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 상기 수소화된 로진 에스테르가 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 것으로서 75분 이상의, 130°C에서의 산화적 유도 시간을 나타내고, 상기 수소화된 로진 에스테르가 ASTM D5296-05에 기재된 바에 따라 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정된 것으로서 800 g/mol 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 것인,

조성물.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

- 청구항 27
- 삭제
- 청구항 28
- 삭제
- 청구항 29
- 삭제
- 청구항 30
- 삭제
- 청구항 31
- 삭제
- 청구항 32
- 삭제
- 청구항 33
- 삭제
- 청구항 34
- 삭제
- 청구항 35
- 삭제
- 청구항 36
- 삭제
- 청구항 37
- 삭제
- 청구항 38
- 삭제
- 청구항 39
- 삭제
- 청구항 40
- 삭제
- 청구항 41
- 삭제
- 청구항 42
- 삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 일반적으로 로진 에스테르뿐만 아니라, 그의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

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

[0003] 많은 기존의 로진 에스테르는 많은 적용에 적합하지만, 특정 적용에 적합한 특성을 갖지 못한다. 특히, 많은 시판되는 로진 에스테르는 유색 (예를 들어, 황색 또는 황갈색)이며 불량한 산화적 안정성을 나타낸다. 따라서, 개선된 색 (예를 들어, 무색 또는 거의 무색임) 및 개선된 산화적 안정성을 나타내는 로진 에스테르에 대한 필요성이 계속되고 있다.

발명의 내용

[0004] **개요**

[0005] 본원에는 70 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산을 포함하는 로진 에스테르가 제공된다. 로진 에스테르는 개선된 색을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르는 8.5 이하 (예를 들어, 6 이하, 또는 4 이하)의 니트 가드너 색(neat Gardner color)을 가질 수 있다. 로진 에스테르는 개선된 색 안정성 (예를 들어, 로진 에스테르는 3시간의 기간 동안 160°C의 온도로 가열될 경우 니트 가드너 색에서 10% 미만의 변화를 나타낼 수 있다)을 가질 수 있다. 로진 에스테르는 또한 개선된 산화적 안정성을 나타낼 수 있다 (예를 들어, 1000 ppm 이하의 항산화제가 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 로진 에스테르는 75분 이상의, 130°C에서의 산화적 유도 시간을 나타낼 수 있다).

[0006] 특정 경우에, 로진 에스테르는 에스테르화 후에 수소화되지 않았다. 로진 에스테르 중 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1:0.80 내지 1:0.25 (예를 들어, 1:0.70 내지 1:0.35, 1:0.65 내지 1:0.40, 또는 1:0.55 내지 1:0.40)의 범위에 이를 수 있다. 다른 실시양태에서, 로진 에스테르는 수소화된 로진 에스테르이다 (예를 들어, 로진 에스테르를 에스테르화 반응 후에 수소화에 적용한다). 로진 에스테르 중 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1.3:1 내지 1:2.6 (예를 들어, 1.3:1 내지 1:2.5, 1.3:1 내지 1:1.6, 또는 1.2:1 내지 1:1.5)의 범위에 이를 수 있다.

[0007] 로진 에스테르는 톨유 로진, 검 로진, 우드 로진, 또는 그의 조합물로부터 유래될 수 있다. 일부 경우에, 로진 에스테르는 또한 다가 알콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 만니톨, 및 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 다가 알콜로부터 유래된다.

[0008] 또한, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체, 또는 2종 이상의 그러한 중합체의 블렌드, 및 로진 에스테르를 포함하는 중합체 조성물이 제공된다. 중합체는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체, 예컨대 (메트)아크릴레이트 단량체, 비닐 방향족 단량체 (예를 들어, 스티렌), 카르복실산의 비닐 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, 비닐 할라이드, 비닐 에테르, (메트)아크릴아미드 및 (메트)아크릴아미드 유도체, 에틸렌계 불포화 지방족 단량체 (예를 들어, 에틸렌, 부틸렌, 부타디엔), 및 그의 조합물로부터 유래된 단독중합체 또는 공중합체 (예를 들어, 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체)일 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 한 유형 초과로 로진 에스테르를 포함한다.

[0009] 일부 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 에틸렌과 n-부틸 아크릴레이트의 공중합체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 스티렌과 이소프렌 및 부타디엔 중 하나 이상과의 공중합체를 포함한다. 특정 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체를 포함한다. 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는, 적어도 부분적으로, 비닐 아세테이트 단량체의 중합으로부터 유래된 중합체를 포함한다. 예를 들어, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 비닐 아세테이트의 단독중합체 (즉, 폴리비닐 아세테이트; PVA)일 수 있다. 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 또한 비닐 아세테이트와 1종 이상의 추가적 에틸렌계 불포화 단량체의 공중합체 (예를 들어, 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트), EVA)일 수 있다. 특정 실시양태에서, 조성물은 핫-멜트 접착제, 예컨대 EVA-기재 핫-멜트 접착제이다.

[0010] 일부 실시양태에서, 중합체는 조성물의 총 중량을 기준으로, 20 중량% 내지 60 중량% (예를 들어, 30 중량% 내지 40 중량%)의 범위에 이르는 양으로 조성물에 존재한다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 조성물의 총 중량을 기준으로, 20 중량% 내지 50 중량% (예를 들어, 30 중량% 내지 40 중량%)의 범위에 이르는 양으로 조성물에 존재한다.

[0011] 중합체 조성물은 승온에서의 노화 (열적 노화)시 개선된 점도 안정성, 열적 노화시 개선된 색 안정성, 또는 그의 조합을 포함한, 개선된 열적 안정성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 조성물은 96시간의 기간 동안 177°C의 온도로 가열될 경우 5% 미만의 점도에서의 변화를 나타낸다. 일부 경우에, 조성물은 96시간

의 기간 동안 177℃의 온도로 가열될 경우 5 이하의 가드너 색 단위의 변화를 나타낸다.

[0012] 또한, 로진 에스테르의 제조 방법이 제공된다. 로진 에스테르의 제조 방법은 로진을 알콜로 에스테르화하여 로진 에스테르를 형성시키는 것을 포함할 수 있다. 에스테르화 반응은 로진을 활성탄의 존재하에 알콜과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응은 로진을 활성탄의 존재하에, 및 추가적 에스테르화 촉매의 부재하에 알콜과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 방법은 로진 에스테르를 수소화하여 수소화된 로진 에스테르를 형성시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응 및 수소화 반응 둘 다 활성탄의 존재하에 수행하고, 여기서 에스테르화 반응은 임의로 추가적 에스테르화 촉매의 부재하에 수행한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 상세한 설명

[0014] 본원에는 로진 에스테르가 제공된다. 로진 에스테르는 개선된 색 (예를 들어, 로진 에스테르는 8.5 이하의 니트 가드너 색을 가질 수 있다), 개선된 산화적 안정성 (예를 들어, 1000 ppm 이하의 항산화제가 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 로진 에스테르는 75분 이상의, 130℃에서의 산화적 유도 시간을 나타낼 수 있다), 개선된 색 안정성 (예를 들어, 로진 에스테르는 3시간의 기간 동안 160℃의 온도로 가열될 경우 니트 가드너 색에서 10% 미만의 변화를 나타낼 수 있다), 또는 그의 조합을 나타낼 수 있다.

[0015] 로진 에스테르는 로진의 에스테르화에 의해 형성될 수 있다. 콜로포니(colophony) 또는 그리스 피치(Greek pitch) (픽스 그라카(*Pix græca*))로도 칭해지는 로진은, 식물, 전형적으로, 침엽수류, 예컨대 송백류 (예를 들어, 피너스 팔루스트리스(*Pinus palustris*) 및 피너스 카리바에아(*Pinus caribaea*))의 고체 탄화수소 분비물이다. 로진은 로진 산의 혼합물을 포함할 수 있고, 여기서 로진의 정확한 조성은 부분적으로 식물 종에 따라 달라진다. 로진 산은 수와 위치가 다른 이중 결합을 함유하는 3개의 융합된 6-탄소 고리의 핵을 갖는 C₂₀ 융합-고리 모노카르복실 산이다. 로진 산의 예는 아비에트산, 네오아비에트산, 데히드로아비에트산, 디히드로아비에트산, 피마르산, 레보피마르산, 산다라코피마르산, 이소피마르산, 및 팔루스트르산을 포함한다. 천연 로진은 전형적으로, 소량의 다른 성분과 조합하여, 7 또는 8종의 로진 산의 혼합물로 이루어진다.

[0016] 로진은 시판되며, 울레오레진의 증류에 의해 (검 로진은 증류의 잔류물임), 소나무 그루터기의 추출에 의해 (우드 로진) 또는 톨유의 분별에 의해 (톨유 로진) 소나무로부터 수득될 수 있다. 임의의 유형의 로진을 사용하여 톨유 로진, 검 로진 및 우드 로진 및 그의 혼합물을 포함한, 본원에 기재된 로진 에스테르를 제조할 수 있다. 특정 실시양태에서, 로진 에스테르는 톨유 로진으로부터 유래된다. 시판되는 로진의 예는 톨유 로진, 예컨대 아리조나 케미칼(Arizona Chemical)로부터 시판되는, 실바로스(SYLVAROS)® 90 및 실바로스® NCY를 포함한다.

[0017] 상기 기재된 바와 같이, 로진은 그의 고리계 내에 공액 이중 결합을 포함할 수 있는 로진 산 (예를 들어, 아비에타디엔산)의 혼합물을 포함한다. 이들 공액 이중 결합은 산화적 불안정성의 공급원일 수 있다. 따라서, 일부 경우에, 로진, 로진 에스테르, 또는 그의 조합물을 가공하여 공액 이중 결합을 포함하는 성분의 중량 퍼센트를 감소시킨다. 예를 들어, 로진 또는 로진 에스테르의 PAN 수는 로진 또는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 로진 또는 로진 에스테르에 존재하는 아비에타디엔산 (특히 팔루스트르산, 아비에트산 및 네오아비에트산)의 중량 백분율을 지칭한다. 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "PAN 수"는, 구체적으로 ASTM D5974-00 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 로진 또는 로진 에스테르 중 팔루스트르산, 아비에트산 및 네오아비에트산 모이어의 중량 백분율의 합을 지칭한다.

[0018] 로진 에스테르는 낮은 PAN 수를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 ASTM D5974-00 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 15.0 이하 (예를 들어, 14.5 이하, 14.0 이하, 13.5 이하, 13.0 이하, 12.5 이하, 12.0 이하, 11.5 이하, 11.0 이하, 10.5 이하, 10.0 이하, 9.5 이하, 9.0 이하, 8.5 이하, 8.0 이하, 7.5 이하, 7.0 이하, 6.5 이하, 6.0 이하, 5.5 이하, 5.0 이하, 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 또는 1.0 이하)의 PAN 수를 가질 수 있다.

[0019] 로진 에스테르는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 70 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산 (예를 들어, 75 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산, 80 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산, 85 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산, 90 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산, 또는 95 중량% 이상의 에스테르화 데히드로아비에트산 및 에

스테르화 디히드로아비에트산)을 포함할 수 있다.

[0020] 특정 경우에, 로진 에스테르는 에스테르화 후에 수소화되지 않았다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르 중 에스테르화 디히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1:0.25 이하 (예를 들어, 1:0.30 이하, 1:0.35 이하, 1:0.40 이하, 1:0.45 이하, 1:0.50 이하, 1:0.55 이하, 1:0.60 이하, 1:0.65 이하, 1:0.70 이하, 또는 1:0.75 이하)이다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르 중 에스테르화 디히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1:0.80 이상 (예를 들어, 1:0.75 이상, 1:0.70 이상, 1:0.65 이상, 1:0.60 이상, 1:0.55 이상, 1:0.50 이상, 1:0.45 이상, 1:0.40 이상, 1:0.35 이상, 또는 1:0.30 이상)이다. 로진 에스테르 중 에스테르화 디히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 상기 기재된 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이를 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르 중 에스테르화 디히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1:0.80 내지 1:0.25 (예를 들어, 1:0.70 내지 1:0.35, 1:0.65 내지 1:0.40, 또는 1:0.55 내지 1:0.40)의 범위에 이를 수 있다.

[0021] 특정 경우에, 로진 에스테르는 수소화된 로진 에스테르이다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르 중 에스테르화 디히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1.3:1 이하 (예를 들어, 1.25:1 이하, 1.2:1 이하, 1.15:1 이하, 1.1:1 이하, 1.05:1 이하, 1:1 이하, 1:1.05 이하, 1:1.1 이하, 1:1.15 이하, 1:1.2 이하, 1:1.25 이하, 1:1.3 이하, 1:1.35 이하, 1:1.4 이하, 1:1.45 이하, 1:1.5 이하, 1:1.55 이하, 1:1.6 이하, 1:1.65 이하, 1:1.7 이하, 1:1.75 이하, 1:1.8 이하, 1:1.85 이하, 1:1.9 이하, 1:1.95 이하, 1:2 이하, 1:2.05 이하, 1:2.1 이하, 1:2.15 이하, 1:2.2 이하, 1:2.25 이하, 1:2.3 이하, 1:2.35 이하, 1:2.4 이하, 1:2.45 이하, 1:2.5 이하, 또는 1:2.55 이하)이다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르 중 에스테르화 디히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1:2.6 이상 (예를 들어, 1:2.55 이상, 1:2.5 이상, 1:2.45 이상, 1:2.4 이상, 1:2.35 이상, 1:2.3 이상, 1:2.25 이상, 1:2.2 이상, 1:2.15 이상, 1:2.1 이상, 1:2.05 이상, 1:2 이상, 1:1.95 이상, 1:1.9 이상, 1:1.85 이상, 1:1.8 이상, 1:1.75 이상, 1:1.7 이상, 1:1.65 이상, 1:1.6 이상, 1:1.55 이상, 1:1.5 이상, 1:1.45 이상, 1:1.4 이상, 1:1.35 이상, 1:1.3 이상, 1:1.25 이상, 1:1.2 이상, 1:1.15 이상, 1:1 이상, 1:1.05 이상, 1:1 이상, 1.05:1 이상, 1.1:1 이상, 1.15:1 이상, 1.2:1 이상, 또는 1.25:1 이상)이다. 로진 에스테르 중 에스테르화 디히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 상기 기재된 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이를 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르 중 에스테르화 디히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비는 1.3:1 내지 1:2.6 (예를 들어, 1.3:1 내지 1:2.5, 1.3:1 내지 1:1.6, 또는 1.2:1 내지 1:1.5)의 범위에 이를 수 있다.

[0022] 로진 에스테르는 모노알콜, 디올, 및 기타 폴리올을 포함한 임의의 적합한 알콜로부터 유래될 수 있다. 적합한 알콜의 예는 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 소르비톨, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아밀 알콜, 2-에틸 헥산올, 디글리세롤, 트리펜타에리트리톨, C₈-C₁₁ 분지형 또는 비분지형 알킬 알콜, 및 C₇-C₁₆ 분지형 또는 비분지형 아릴알킬알콜을 포함한다. 특정 실시양태에서, 로진 에스테르는 다가 알콜로부터 유래된다. 예를 들어, 다가 알콜은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 만니톨, 및 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0023] 로진 에스테르는 ASTM D5296-05에 기재된 바와 같이 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 측정된 바, 800 g/mol 이상 (예를 들어, 850 g/mol 이상, 900 g/mol 이상, 950 g/mol 이상, 1000 g/mol 이상, 1050 g/mol 이상, 1100 g/mol 이상, 1150 g/mol 이상, 1200 g/mol 이상, 1250 g/mol 이상, 1300 g/mol 이상, 1350 g/mol 이상, 1400 g/mol 이상, 1450 g/mol 이상, 1500 g/mol 이상, 1550 g/mol 이상, 1600 g/mol 이상, 1650 g/mol 이상, 1700 g/mol 이상, 1750 g/mol 이상, 1800 g/mol 이상, 1850 g/mol 이상, 1900 g/mol 이상, 또는 1950 g/mol 이상)의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 로진 에스테르의 블렌드는 2000 g/mol 이하 (예를 들어, 1950 g/mol 이하, 1900 g/mol 이하, 1850 g/mol 이하, 1800 g/mol 이하, 1750 g/mol 이하, 1700 g/mol 이하, 1650 g/mol 이하, 1600 g/mol 이하, 1550 g/mol 이하, 1500 g/mol 이하, 1450 g/mol 이하, 1400 g/mol 이하, 1350 g/mol 이하, 1300 g/mol 이하, 1250 g/mol 이하, 1200 g/mol 이하, 1150 g/mol 이하, 1100 g/mol 이하, 1050 g/mol 이하, 1000 g/mol 이하, 950 g/mol 이하, 900 g/mol 이하, 또는 850 g/mol 이하)의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0024] 로진 에스테르는 상기 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 중량 평균 분자

량을 가질 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르는 800 g/mol 내지 2000 g/mol (예를 들어, 900 g/mol 내지 1600 g/mol, 또는 1000 g/mol 내지 1500 g/mol)의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0025] 로진 에스테르는 개선된 가드너 색을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 ASTM D1544-04 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 8.5 이하 (예를 들어, 8.0 이하, 7.5 이하, 7.0 이하, 6.5 이하, 6.0 이하, 5.5 이하, 5.0 이하, 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 1.0 이하, 또는 0.5 이하)의 니트 가드너 색을 갖는다.

[0026] 로진 에스테르는 개선된 색 안정성을 나타낼 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 3시간의 기간 동안 160°C의 온도로 가열될 경우 ASTM D1544-04 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 니트 가드너 색에서 10% 미만의 변화 (예를 들어, 니트 가드너 색에서 9.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 9% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 8.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 8% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 7.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 7% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 6.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 6% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 5.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 4.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 4% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 3.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 3% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 2.5% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 2% 미만의 변화, 니트 가드너 색에서 1.5% 미만의 변화, 또는 니트 가드너 색에서 1% 미만의 변화)를 나타낼 수 있다. 특정 실시양태에서, 로진 에스테르의 니트 가드너 색은, ASTM D1544-04 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 로진 에스테르가 3시간의 기간 동안 160°C의 온도로 가열될 경우 실질적으로 불변인 채로 있다 (즉, 니트 가드너 색에서 0.5% 미만의 변화를 나타낸다).

[0027] 로진 에스테르는 또한 개선된 산화적 안정성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 1000 ppm 이하의 항산화제가 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 로진 에스테르는 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 바, 10분 이상 (예를 들어, 15분 이상, 20분 이상, 25분 이상, 30분 이상, 35분 이상, 40분 이상, 45분 이상, 50분 이상, 55분 이상, 60분 이상, 65분 이상, 70분 이상, 75분 이상, 80분 이상, 85분 이상, 90분 이상, 95분 이상, 100분 이상, 105분 이상, 110분 이상, 115분 이상, 120분 이상, 125분 이상, 130분 이상, 135분 이상, 140분 이상, 145분 이상, 150분 이상, 155분 이상, 160분 이상, 165분 이상, 170분 이상, 175분 이상, 180분 이상, 185분 이상, 190분 이상, 또는 195분 이상)의, 130°C에서의 산화적 유도 시간을 나타낼 수 있다. 특정 실시양태에서, 로진 에스테르는 수소화된 로진 에스테르이고, 1000 ppm 이하의 항산화제가 수소화된 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 수소화된 로진 에스테르는 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 바, 75분 이상 (예를 들어, 80분 이상, 85분 이상, 90분 이상, 95분 이상, 100분 이상, 105분 이상, 110분 이상, 115분 이상, 120분 이상, 125분 이상, 130분 이상, 135분 이상, 140분 이상, 145분 이상, 150분 이상, 155분 이상, 160분 이상, 165분 이상, 170분 이상, 175분 이상, 180분 이상, 185분 이상, 190분 이상, 또는 195분 이상)의, 130°C에서의 산화적 유도 시간을 나타낸다. 예를 들어, 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르가 1000 ppm의 항산화제를 포함하는 경우, 또는 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르가 1000 ppm 미만의 항산화제 (예를 들어, 800 ppm의 항산화제, 600 ppm의 항산화제, 400 ppm의 항산화제, 200 ppm의 항산화제, 100 ppm의 항산화제, 50 ppm의 항산화제, 또는 0 ppm의 항산화제)를 포함하는 경우, 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르는 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 바, 130°C에서 상기 기재된 산화적 유도 시간을 나타낼 수 있다. 특정 실시양태에서, 1000 ppm 이하의 항산화제가 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르는 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 바, 250분 이하 (예를 들어, 200분 이하)의, 130°C에서의 산화적 유도 시간을 나타낼 수 있다.

[0028] 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 1000 ppm 미만의 항산화제 (예를 들어, 950 ppm 미만의 항산화제, 900 ppm 미만의 항산화제, 850 ppm 미만의 항산화제, 800 ppm 미만의 항산화제, 750 ppm 미만의 항산화제, 700 ppm 미만의 항산화제, 650 ppm 미만의 항산화제, 600 ppm 미만의 항산화제, 550 ppm 미만의 항산화제, 500 ppm 미만의 항산화제, 450 ppm 미만의 항산화제, 400 ppm 미만의 항산화제, 350 ppm 미만의 항산화제, 300 ppm 미만의 항산화제, 250 ppm 미만의 항산화제, 200 ppm 미만의 항산화제, 150 ppm 미만의 항산화제, 100 ppm 미만의 항산화제, 50 ppm 미만의 항산화제, 또는 10 ppm 미만의 항산화제)를 포함하고, 여기서 ppm은 로진 에스테르의 백만부당 항산화제의 부를 지칭한다.

[0029] 임의로, 로진 에스테르는 낮은 히드록실가를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 DIN 53240-2에 제공된 표준 방법의 수정판을 사용하여 측정된 바 (상이한 용매 테트라히드로푸란이 적용되었음), 5.0 이하 (예를 들어, 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 또는 1.0 이하)의 히드

록실가를 갖는다. 히드록실가는 그램 로진 에스테르 샘플당 mg KOH로서 표시된다.

- [0030] 본원에 제공된 조성물에 혼입된 로진 에스테르 또는 로진 에스테르의 블렌드는 낮은 산가를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르 또는 로진 에스테르의 블렌드는 ASTM D465-05 (2010)에 기재된 방법에 따라 측정된 바, 10.0 이하 (예를 들어, 9.5 이하, 9.0 이하, 8.5 이하, 8.0 이하, 7.5 이하, 7.0 이하, 6.5 이하, 6.0 이하, 5.5 이하, 5.0 이하, 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 또는 1.0 이하)의 산가를 갖는다. 산가는 그램 로진 에스테르 샘플당 mg KOH로서 표시된다.
- [0031] 로진 에스테르의 황 함량은 ASTM D5453-05에 기재된 표준 방법을 사용하여 안테크(ANTEK)® 9000 황 분석기로 측정할 수 있다. 조성물은 700 ppm 이하 (예를 들어, 650 ppm 이하, 600 ppm 이하, 550 ppm 이하, 500 ppm 이하, 또는 450 ppm 이하)의 황 함량을 가질 수 있다. 조성물은 임의로 낮은 황 함량을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 조성물은 400 ppm 미만의 황 (예를 들어, 350 ppm 미만의 황, 300 ppm 미만의 황, 250 ppm 미만의 황, 또는 200 ppm 미만의 황)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르의 황 함량은 로진 에스테르를 흡착제, 예컨대 활성탄으로 처리하여, 로진 에스테르 중 황의 양을 감소시킴으로써 감소될 수 있다.
- [0032] 또한, 본원에 기재된 로진 에스테르 및 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체를 포함하는 중합체 조성물이 제공된다. 이와 관련하여, 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는, 적어도 부분적으로, 에틸렌계 불포화 단량체의 중합으로부터 유래된 중합체를 포함한다. 예를 들어, 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는, 예를 들어, 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 라디칼 중합에 의해 수득할 수 있다. 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 (예를 들어, 라디칼 중합)에 의해 수득된 단량체 단위를 함유한다고 할 수 있다. 중합체 조성물은 또한 본원에 기재된 로진 에스테르 및 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 2종 이상의 중합체의 블렌드를 포함할 수 있다. 이들 경우에, 2종 이상의 중합체의 블렌드는, 예를 들어, 상이한 화학 조성을 갖는 2종 이상의 중합체의 블렌드 (예를 들어, 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트) 및 폴리비닐 아세테이트의 블렌드; 또는 에틸렌 및 비닐 아세테이트 단량체의 상이한 중량 퍼센트로부터 유래된 2종의 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트)의 블렌드)일 수 있다.
- [0033] 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 한 유형 초과와 로진 에스테르를 포함한다. 예를 들어, 로진 에스테르는 동일한 유형의 로진 및 2종의 상이한 알콜로부터 유래된 2종의 로진 에스테르의 혼합물 (예를 들어, 톨유 로진의 펜타에리트리톨 에스테르 및 톨유 로진의 글리세롤 에스테르), 동일한 알콜 및 2종의 상이한 유형의 로진으로부터 유래된 2종의 로진 에스테르의 혼합물 (예를 들어, 톨유 로진의 펜타에리트리톨 에스테르 및 검 로진의 펜타에리트리톨 에스테르), 또는 2종의 상이한 알콜 및 2종의 상이한 유형의 로진으로부터 유래된 2종의 로진 에스테르의 혼합물 (예를 들어, 톨유 로진의 펜타에리트리톨 에스테르 및 검 로진의 글리세롤 에스테르)을 포함할 수 있다.
- [0034] 중합체는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 단독중합체 또는 공중합체 (예를 들어, 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체)일 수 있다. 환언하면, 단독중합체 또는 공중합체는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 단량체 단위를 포함할 수 있다. 중합체는 분지형 중합체 또는 공중합체일 수 있다. 예를 들어, 중합체는 중합체 골격 및 중합체 골격에 그래프트된 복수개의 중합체 측쇄를 갖는 그래프트 공중합체일 수 있다. 일부 경우에, 중합체는 제1 화학 조성의 골격 및 중합체 골격에 그래프트된 중합체 골격과 구조적으로 구별되는 (예를 들어, 중합체 골격과 상이한 화학 조성을 갖는) 복수개의 중합체 측쇄를 갖는 그래프트 공중합체 일 수 있다.
- [0035] 적합한 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 (메트)아크릴레이트 단량체, 비닐 방향족 단량체 (예를 들어, 스티렌), 카르복실산의 비닐 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, 비닐 할라이드, 비닐 에테르, (메트)아크릴아미드 및 (메트)아크릴아미드 유도체, 에틸렌계 불포화 지방족 단량체 (예를 들어, 에틸렌, 부틸렌, 부타디엔), 및 그의 조합물을 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "(메트)아크릴레이트 단량체"는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 디아크릴레이트, 및 디메타크릴레이트 단량체를 포함한다. 유사하게, 용어 "(메트)아크릴로니트릴"은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 포함하고 용어 "(메트)아크릴아미드"는 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등을 포함한다.
- [0036] 적합한 (메트)아크릴레이트 단량체는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알칸올과 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 α , β -모노에틸렌계 불포화 모노카르복실산 및 디카르복실산의 에스테르 (예를 들어, C₁-C₂₀, C₁-C₁₂, C₁-C₈, 또는 C₁-C₄ 알칸올과, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 또는 이타콘산의 에스테르)를 포함한다. 예시적 (메트)아크릴레이트 단량체는 메틸 아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 (메트)아크

릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트, n-헵틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메틸헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, n-노닐 (메트)아크릴레이트, 이소노닐 (메트)아크릴레이트, n-데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 알킬 크로토네이트, 비닐 아세테이트, 디-n-부틸 말레에이트, 디-옥틸말레에이트, 아세토아세톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시 (메트)아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헵틸 (메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 2,3-디(아세토아세톡시)프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 메틸폴리글리콜 (메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 (메트)아크릴레이트, 1,6 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4 부탄디올 디(메트)아크릴레이트 및 그의 조합물을 포함하나, 그에 제한되지는 않는다.

[0037] 적합한 비닐 방향족 화합물은 스티렌, α - 및 p -메틸스티렌, α -부틸스티렌, 4-n-부틸스티렌, 4-n-데실스티렌, 비닐톨루엔, 및 그의 조합물을 포함한다. 카르복실산의 적합한 비닐 에스테르는 20개 이하의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산의 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 라우레이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 프로피오네이트, 베르사트산 비닐 에스테르, 및 그의 조합물을 포함한다. 적합한 비닐 할라이드는 염소, 플루오린 또는 브로민에 의해 치환된 에틸렌계 불포화 화합물, 예컨대 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드를 포함할 수 있다. 적합한 비닐 에테르는, 예를 들어, 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 알콜의 비닐 에테르, 예컨대 비닐 메틸 에테르 또는 비닐 이소부틸 에테르를 포함할 수 있다. 2 내지 8개의 탄소 원자 및 1 또는 2개의 이중 결합을 갖는 지방족 탄화수소는, 예를 들어, 2 내지 8개의 탄소 원자 및 1개의 올레핀 이중 결합을 갖는 탄화수소, 예컨대 에틸렌뿐만 아니라, 4 내지 8개의 탄소 원자 및 2개의 올레핀 이중 결합을 갖는 탄화수소, 예컨대 부타디엔, 이소프렌, 및 클로로프렌을 포함할 수 있다.

[0038] 일부 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 에틸렌과 n-부틸 아크릴레이트의 공중합체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 스티렌과 이소프렌 및 부타디엔 중 하나 이상과의 공중합체를 포함한다. 특정 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 메탈로센-촉매화 폴리올레핀을 포함한다. 적합한 메탈로센-촉매화 폴리올레핀의 예는 메탈로센 폴리에틸렌 및 메탈로센 폴리에틸렌 공중합체를 포함하며, 이들은, 예를 들어, 엑손 모빌 코퍼레이션(Exxon Mobil Corporation) (이그젝트(EXACT)®라는 상표명으로) 및 다우 케미칼 캄파니 (어피니티(AFFINITY)®라는 상표명으로)로부터 시판된다.

[0039] 특정 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체를 포함한다. 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는, 적어도 부분적으로, 비닐 아세테이트 단량체의 중합으로부터 유래된 중합체를 포함한다. 예를 들어, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 비닐 아세테이트의 단독중합체 (즉, 폴리비닐 아세테이트; PVA)일 수 있다. 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 또한 비닐 아세테이트와 1종 이상의 추가적 에틸렌계 불포화 단량체의 공중합체 (예를 들어, 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트), EVA)일 수 있다. 이들 실시양태에서, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 다양한 양의 비닐 아세테이트로부터 유래되어, 특정 적용에 적합한 화학적 및 물리적 특성을 갖는 중합체를 제공하도록 할 수 있다.

[0040] 일부 실시양태에서, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 중합체를 형성하기 위해 중합되는 단량체 모두의 총 중량을 기준으로, 5 중량% 이상 (예를 들어, 7.5 중량% 이상, 9 중량% 이상, 10 중량% 이상, 11 중량% 이상, 12 중량% 이상, 13 중량% 이상, 14 중량% 이상, 15 중량% 이상, 16 중량% 이상, 17 중량% 이상, 18 중량% 이상, 19 중량% 이상, 20 중량% 이상, 21 중량% 이상, 22 중량% 이상, 23 중량% 이상, 24 중량% 이상, 25 중량% 이상, 26 중량% 이상, 27 중량% 이상, 28 중량% 이상, 29 중량% 이상, 30 중량% 이상, 31 중량% 이상, 32 중량% 이상, 33 중량% 이상, 34 중량% 이상, 35 중량% 이상, 37.5 중량% 이상, 40 중량% 이상, 45 중량% 이상, 50 중량% 이상, 55 중량% 이상, 60 중량% 이상, 65 중량% 이상, 70 중량% 이상, 75 중량% 이상, 80 중량% 이상, 85 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상)의 비닐 아세테이트로부터 유래된다. 일부 실시양태에서, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 중합체를 형성하기 위해 중합되는 단량체 모두의 총 중량을 기준으로, 95 중량% 이하 (예를 들어, 90 중량% 이하, 85 중량% 이하, 80 중량% 이하, 75 중량% 이하, 70 중량% 이하, 65 중량% 이

하, 60 중량% 이하, 55 중량% 이하, 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 37.5 중량% 이하, 35 중량% 이하, 34 중량% 이하, 33 중량% 이하, 32 중량% 이하, 31 중량% 이하, 30 중량% 이하, 29 중량% 이하, 28 중량% 이하, 27 중량% 이하, 26 중량% 이하, 25 중량% 이하, 24 중량% 이하, 23 중량% 이하, 22 중량% 이하, 21 중량% 이하, 20 중량% 이하, 19 중량% 이하, 18 중량% 이하, 17 중량% 이하, 16 중량% 이하, 15 중량% 이하, 14 중량% 이하, 13 중량% 이하, 12 중량% 이하, 11 중량% 이하, 10 중량% 이하, 9 중량% 이하, 또는 7.5 중량% 이하)의 비닐 아세테이트로부터 유래된다.

[0041] 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 상기 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 비닐 아세테이트의 양으로부터 유래된 공중합체일 수 있다. 예를 들어, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 중합체를 형성하기 위해 중합되는 단량체 모두의 총 중량을 기준으로, 5 중량% 내지 100 중량% 미만의 비닐 아세테이트 (예를 들어, 5 중량% 내지 75 중량%의 비닐 아세테이트, 10 중량% 내지 40 중량%의 비닐 아세테이트, 또는 17 중량% 내지 34 중량%의 비닐 아세테이트)로부터 유래된 공중합체일 수 있다.

[0042] 비닐 아세테이트 및 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 공중합체의 경우에, 임의의 적합한 에틸렌계 불포화 단량체를 공중합체에 혼입하여, 특정 적용에 바람직한 화학적 및 물리적 특성을 갖는 공중합체를 제공하도록 할 수 있다. 한 예로서, 공중합체에 혼입될 수 있는 적합한 에틸렌계 불포화 단량체는 (메트)아크릴레이트 단량체, 비닐 방향족 단량체 (예를 들어, 스티렌), 카르복실산의 비닐 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, 비닐 할라이드, 비닐 에테르, (메트)아크릴아미드 및 (메트)아크릴아미드 유도체, 에틸렌계 불포화 지방족 단량체 (예를 들어, 에틸렌, 부틸렌, 부타디엔), 및 그의 조합물을 포함한 상기 기재된 것들을 포함한다.

[0043] 특정 실시양태에서, 중합체는 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트) (EVA)이다. EVA는 에틸렌 및 비닐 아세테이트로부터 유래된 공중합체이다. EVA는 핫-멜트 접착제, 노면 표시(road marking) 및 포장도로 표시 적용, 생물의학적 적용 (예를 들어, 제어 약물 전달을 위한 매트릭스로서)에서의 공중합체로서, 플라스틱 필름에서의 첨가제로서, 및 여러가지의 소비자 제품에서의 발포체로서를 포함한, 여러가지의 적용에서 널리 사용된다. 임의로, EVA 공중합체는 적합한 올레핀 단량체, 예컨대 부타디엔으로 그래프트되어, 특정 적용에 필요한 특정 화학적 및 물리적 특성을 갖는 공중합체를 수득할 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 번호 3,959,410 (디로시(DiRossi)) 및 5,036,129 (아트웰(Atwell) 등) 참조.

[0044] 특정 실시양태에서, 중합체는 중합체를 형성하기 위해 중합되는 단량체 모두의 총 중량을 기준으로, 9 중량% 내지 45 중량% 미만의 비닐 아세테이트 (예를 들어, 17 중량% 내지 40 중량%의 비닐 아세테이트, 17 중량% 내지 34 중량%의 비닐 아세테이트, 또는 25 중량% 내지 30 중량%의 비닐 아세테이트) 및 55 중량% 초과 내지 91 중량%의 에틸렌 (예를 들어, 60 중량% 내지 83 중량%의 비닐 아세테이트, 66 중량% 내지 83 중량%의 비닐 아세테이트, 70 중량% 내지 75 중량%의 비닐 아세테이트)으로부터 유래된 EVA이다. 한 실시양태에서, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 중합체를 형성하기 위해 중합되는 단량체 모두의 총 중량을 기준으로, 26 중량% 내지 28 중량%의 비닐 아세테이트 및 72 중량% 내지 74 중량%의 에틸렌으로 유래된 EVA이다.

[0045] 일부 실시양태에서, 중합체는 ISO 11357-3:2011에 기재된 표준 방법을 사용하여 시차 주사 열량측정법 (DSC)에 의해 측정된 바, 25°C 초과 (예를 들어, 30°C 초과, 35°C 초과, 40°C 초과, 45°C 초과, 50°C 초과, 55°C 초과, 60°C 초과, 65°C 초과, 70°C 초과, 75°C 초과, 80°C 초과, 또는 85°C 초과, 90°C 초과, 또는 95°C 초과)의 용융 온도를 갖는다. 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체는 100°C 미만 (예를 들어, 95°C 미만, 90°C 미만, 85°C 미만, 80°C 미만, 75°C 미만, 70°C 미만, 65°C 미만, 60°C 미만, 55°C 미만, 50°C 미만, 45°C 미만, 40°C 미만, 35°C 미만, 또는 30°C 미만)의 용융 온도를 가질 수 있다.

[0046] 중합체는 상기 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 용융 온도를 가질 수 있다. 예를 들어, 중합체는 ISO 11357-3:2011에 기재된 표준 방법을 사용하여 시차 주사 열량측정법 (DSC)에 의해 측정된 바, 25°C 내지 100°C (예를 들어, 25°C 내지 90°C, 35°C 내지 85°C, 또는 50°C 내지 80°C)의 용융 온도를 가질 수 있다.

[0047] 로진 에스테르는 조성물의 목적하는 특성에 따라, 다양한 양으로 중합체 조성물에 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 조성물의 5 중량% 이상 (예를 들어, 조성물의 10 중량% 이상, 조성물의 15 중량% 이상, 조성물의 20 중량% 이상, 조성물의 25 중량% 이상, 조성물의 30 중량% 이상, 조성물의 35 중량% 이상, 조성물의 40 중량% 이상, 또는 조성물의 45 중량% 이상)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 조성물의 50 중량% 이하 (예를 들어, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하)를 포함한다. 로진 에스테르는 상기 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 양으로 조성물에 존재할 수 있다. 일

부 실시양태에서, 로진 에스테르는 조성물의 총 중량을 기준으로, 20 중량% 내지 50 중량% (예를 들어, 30 중량% 내지 40 중량%)의 범위에 이르는 양으로 조성물에 존재한다.

[0048] 유사하게, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 조성물의 목적하는 특성에 따라, 다양한 양으로 중합체 조성물에 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 조성물의 20 중량% 이상 (예를 들어, 조성물의 25 중량% 이상, 조성물의 30 중량% 이상, 조성물의 35 중량% 이상, 조성물의 40 중량% 이상, 조성물의 45 중량% 이상, 조성물의 50 중량% 이상, 조성물의 55 중량% 이상, 조성물의 60 중량% 이상, 조성물의 65 중량% 이상, 조성물의 70 중량% 이상, 조성물의 75 중량% 이상, 조성물의 80 중량% 이상, 조성물의 85 중량% 이상, 또는 조성물의 90 중량% 이상)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 조성물의 95 중량% 이하 (예를 들어, 90 중량% 이하, 85 중량% 이하, 80 중량% 이하, 75 중량% 이하, 70 중량% 이하, 65 중량% 이하, 60 중량% 이하, 55 중량% 이하, 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하)를 포함한다. 로진 에스테르는 상기 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 양으로 조성물에 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 조성물의 총 중량을 기준으로, 20 중량% 내지 60 중량% (예를 들어, 30 중량% 내지 40 중량%)의 범위에 이르는 양으로 조성물에 존재한다.

[0049] 특정 실시양태에서, 조성물 중 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체 대 에스테르화 테히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산의 총량의 중량비는 1:2.2 이상 (예를 들어, 1:2.1 이상, 1:2.0 이상, 1:1.9 이상, 1:1.8 이상, 1:1.7 이상, 1:1.6 이상, 1:1.5 이상, 1:1.4 이상, 1:1.3 이상, 1:1.2 이상, 1:1.1 이상, 1:1 이상, 1.1:1 이상, 1.2:1 이상, 1.3:1 이상, 1.4:1 이상, 1.5:1 이상, 1.6:1 이상, 1.7:1 이상, 1.8:1 이상, 1.9:1 이상, 2:1 이상, 2.1:1 이상, 2.2:1 이상, 2.3:1 이상, 2.4:1 이상, 2.5:1 이상, 2.6:1 이상, 2.7:1 이상, 2.8:1 이상, 2.9:1 이상, 3:1 이상, 3.1:1 이상, 3.2:1 이상, 3.3:1 이상, 3.4:1 이상, 3.5:1 이상, 3.6:1 이상, 3.7:1 이상, 3.8:1 이상, 3.9:1 이상, 4:1 이상, 4.1:1 이상, 또는 4.2:1 이상)이다. 특정 실시양태에서, 조성물 중 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체 대 에스테르화 테히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산의 총량의 중량비는 4.3:1 이하 (예를 들어, 4.2:1 이하, 4.1:1 이하, 4:1 이하, 3.9:1 이하, 3.8:1 이하, 3.7:1 이하, 3.6:1 이하, 3.5:1 이하, 3.4:1 이하, 3.3:1 이하, 3.2:1 이하, 3.1:1 이하, 3:1 이하, 2.9:1 이하, 2.8:1 이하, 2.7:1 이하, 2.6:1 이하, 2.5:1 이하, 2.4:1 이하, 2.3:1 이하, 2.2:1 이하, 2.1:1 이하, 2:1 이하, 1.9:1 이하, 1.8:1 이하, 1.7:1 이하, 1.6:1 이하, 1.5:1 이하, 1.4:1 이하, 1.3:1 이하, 1.2:1 이하, 1.1:1 이하, 1:1 이하, 1:1.1 이하, 1:1.2 이하, 1:1.3 이하, 1:1.4 이하, 1:1.5 이하, 1:1.6 이하, 1:1.7 이하, 1:1.8 이하, 1:1.9 이하, 1:2 이하, 또는 1:2.1 이하)이다. 조성물 중 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체 대 에스테르화 테히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산의 총량의 중량비는 상기 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이를 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 조성물 중 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체 대 에스테르화 테히드로아비에트산 및 에스테르화 디히드로아비에트산의 총량의 중량비는 1:2.2 내지 4.3:1 (예를 들어, 1:1.1 내지 2:1)이다.

[0050] 일부 경우에, 중합체 조성물은 접착제 제제 (예를 들어, 핫-멜트 접착제 제제), 잉크 제제, 코팅 제제, 고무 제제, 실란트 제제, 아스팔트 제제, 또는 포장도로 표시 제제 (예를 들어, 열가소성 노면 표시 제제)일 수 있다.

[0051] 특정 실시양태에서, 조성물은 핫-멜트 접착제이다. 이들 실시양태에서, 로진 에스테르는 전통적인 핫-멜트 접착제 제제 중 점착 부여제 성분의 모두 또는 일부로서 기능할 수 있다. 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체 (예를 들어, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체, 에컨대 EVA), 로진 에스테르, 및 1종 이상의 추가적 성분은, 특정 적용에 필요한 특성을 갖는 핫-멜트 접착제를 제공하는데 효과적인 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체 (예를 들어, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체, 에컨대 EVA)는, 핫-멜트 접착제 조성물의 10 중량% 내지 60 중량% (예를 들어, 핫-멜트 접착제 조성물의 20 중량% 내지 60 중량%, 핫-멜트 접착제 조성물의 25 중량% 내지 50 중량%, 또는 핫-멜트 접착제 조성물의 30 중량% 내지 40 중량%)일 수 있다. 로진 에스테르는 핫-멜트 접착제 조성물의 20 중량% 내지 50 중량% (예를 들어, 핫-멜트 접착제 조성물의 25 중량% 내지 45 중량%, 또는 핫-멜트 접착제 조성물의 30 중량% 내지 40 중량%)일 수 있다.

[0052] 핫-멜트 접착제는 추가적 점착 부여제, 왁스, 안정화제 (예를 들어, 항산화제 및 UV 안정화제), 가소제 (예를 들어, 벤조에이트 및 프탈레이트), 파라핀 오일, 핵형성제, 광학적 광택제, 안료, 염료, 글리터, 살생물제, 난연제, 대전 방지제, 미끄럼 방지제, 향-블로킹제, 윤활제, 및 충전제를 포함한, 1종 이상의 추가적 성분을 추가

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

[0053] 특정 실시양태에서, 조성물은 핫-멜트 접착제이고 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체는 EVA이다. 특정 실시양태에서, EVA는 EVA를 형성하기 위해 중합되는 단량체 모두의 총 중량을 기준으로, 10 중량% 내지 40 중량%의 비닐 아세테이트 (예를 들어, 17 중량% 내지 34 중량%의 비닐 아세테이트)로부터 유래될 수 있다.

[0054] 특정 실시양태에서, 조성물은 열가소성 노면 표시 제제이다. 열가소성 노면 표시 제제는 열가소성 노면 표시 제제의 총 중량을 기준으로, 5 중량% 내지 25 중량% (예를 들어, 열가소성 노면 표시 제제의 10 중량% 내지 20 중량%)의 로진 에스테르를 포함할 수 있다. 열가소성 노면 표시 제제는, 예를 들어, 열가소성 노면 표시 제제의 0.1 중량% 내지 1.5 중량%일 수 있는, 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합체 (예를 들어, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체, 예컨대 EVA)를 추가로 포함할 수 있다. 열가소성 노면 표시 제제는 안료 (예를 들어, 1 중량% 내지 10 중량%의 이산화티탄), 및 유리 비드 (예를 들어, 30 중량% 내지 40 중량%), 및 충전제 (예를 들어, 100 중량%까지 조성물의 잔량을 구성할 수 있는 탄산칼슘)를 추가로 포함할 수 있다. 열가소성 노면 표시 제제는 오일 (예를 들어, 1 중량% 내지 5 중량%의 퍼센트 광유), 왁스 (예를 들어, 1 중량% 내지 5 중량%의 퍼센트 파라핀계 왁스 또는 합성 피셔-트로프슈 왁스), 안정화제 (예를 들어, 0.1 중량% 내지 0.5 중량%의 스테아르산), 및, 임의로, 본원에 기재된 로진 에스테르가 아닌 추가적 중합체 및/또는 결합제를 추가로 포함할 수 있다.

[0055] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 로진 에스테르를 중합체 조성물에 혼입함으로써, 중합체 조성물은 승온에서의 노화 (열적 노화)시 개선된 점도 안정성, 열적 노화시 개선된 색 안정성, 또는 그의 조합을 포함한, 개선된 열적 안정성을 나타낼 수 있다.

[0056] 일부 실시양태에서, 본원에 제공된 중합체 조성물은 이하에 기재된 변형된 ASTM D4499-07 방법을 사용하여 분석할 경우, 96시간 동안 177°C에서 인큐베이션시 점도에서의 10% 미만의 변화 (예를 들어, 점도에서의 9% 미만의 변화, 점도에서의 8% 미만의 변화, 점도에서의 7.5% 미만의 변화, 점도에서의 7% 미만의 변화, 점도에서의 6% 미만의 변화, 점도에서의 5% 미만의 변화, 점도에서의 4% 미만의 변화, 점도에서의 3% 미만의 변화, 점도에서의 2.5% 미만의 변화, 점도에서의 2% 미만의 변화, 또는 점도에서의 1% 미만의 변화)를 나타낸다. 일부 실시양태에서, 조성물은 96시간 동안 177°C에서 인큐베이션시 실질적으로 점도에서의 어떤 변화도 나타내지 않는다 (즉, 점도에서의 0.5% 미만의 변화).

[0057] 일부 실시양태에서, 본원에 제공된 중합체 조성물은 열적 노화시 색 안정성을 나타낸다. 특정 경우에, 본원에 제공된 중합체 조성물은 96시간의 기간 동안 177°C의 온도로 가열될 경우 5 이하 (예를 들어, 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 1.0 이하, 또는 0.5 이하)의 가드너 색 단위의 변화를 나타낸다.

[0058] 본원에 제공된 중합체 조성물은 접착제 (예를 들어, 핫-멜트 접착제)로서, 잉크, 코팅물, 고무, 실란트, 아스팔트, 및 열가소성 노면 표시 및 포장도로 표시를 포함한, 여러가지의 적용에서 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 조성물은, 예를 들어, 종이 및 포장 (예를 들어, 조립 및/또는 포장 동안에 골판지 상자 및 판지 상자 (paperboard carton)의 표면을 접착시키기 위해, 접착제가 발라져 있는 라벨을 제조하기 위해, 포장에 라벨을 적용하기 위해, 또는 기타 적용, 예컨대 제본에서)과 함께, 부직포 물질 (예를 들어, 일회용 기저귀의 구축 동안에 부직포 물질을 배면 시트와 접착시키기 위해)과 함께, 접착 테이프에서, 의류에서 (예를 들어, 신발의 조립에서, 또는 다중벽 및 특수 핸드백의 조립에서), 전기 및 전자 결합에서 (예를 들어, 전자 장치에서의 부품 또는 와이어를 부착시키기 위해), 일반적 목재 조립에서 (예를 들어, 가구 조립에서, 또는 문 및 목공 제품의 조립에서), 및 기타 산업적 조립에서 (예를 들어, 가전 제품의 조립에서) 사용되는 핫-멜트 접착제이다. 본원에 기재된 로진 에스테르는 또한, 추잉검 기재에서 연화제 및 가소제로서, 음료 (예를 들어, 감귤류 향미의 음료)에서 중량제 및 혼탁제로서, 계면활성제, 표면 활성 조정제, 또는 분산제로서, 왁스 및 왁스계 광택제에서 첨가제로서, 화장품 제제 (예를 들어, 마스크라)에서 개질제로서, 및 콘크리트에서 경화제로서를 포함한, 여러가지의 추가적 적용에서 사용될 수 있다.

[0059] 또한, 본원에 기재된 로진 에스테르 및 오일을 포함하는 조성물이 제공된다. 예시적 조성물은 25 중량% 내지 55 중량% (예를 들어, 30 중량% 내지 50 중량%)의 본원에 기재된 로진 에스테르 및 45 중량% 내지 75 중량% (예

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

- [0060] 또한, 본원에 기재된 로진 에스테르의 제조 방법이 제공된다. 로진 에스테르의 제조 방법은 로진을 알콜로 에스테르화하여 로진 에스테르를 형성시키는 것을 포함할 수 있다. 에스테르화 반응은 로진을 활성탄의 존재하에 알콜과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응은 로진을 활성탄의 존재하에, 및 추가적 에스테르화 촉매의 부재하에 알콜과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 이하에 보다 상세히 기재된 바와 같이, 방법은 로진 에스테르를 수소화하여 수소화된 로진 에스테르를 형성시키는 것을 추가로 포함할 수 있다.
- [0061] 에스테르화는 로진을 적합한 알콜 및 활성탄과 접촉시키고, 로진 및 알콜을 일정 기간 동안 및 적합한 조건 하에 반응시켜 로진 에스테르를 형성시키는 것을 포함할 수 있다. 로진을 에스테르화하기 위한 적합한 반응 조건은 관련 기술분야에 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 번호 5,504,152 (더글라스(Douglas) 등)를 참조하며, 이 특허는 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 적합한 반응 조건은 반응물의 성질 (예를 들어, 로진의 화학적 및 물리적 특성, 알콜의 정체(identity) 등) 및 생성된 로진 에스테르의 목적하는 화학적 및 물리적 특성을 포함한, 다수의 인자를 고려하여 선택할 수 있다. 예를 들어, 로진은 로진과 알콜의 열 반응에 의해 에스테르화될 수 있다. 에스테르화는 로진을 승온에서 (예를 들어, 30°C 초과 내지 250°C의 온도에서) 알콜과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응은 용융 로진을 로진 에스테르를 형성시키기 적합한 일정 기간 동안 추가적 에스테르화 촉매의 부재하에 알콜 및 활성탄과 접촉시키는 것을 포함한다. 일부 경우에, 에스테르화 반응은 로진을 15 이하의 산가를 갖는 로진 에스테르를 제공하는데 효과적인 일정 기간 동안 추가적 에스테르화 촉매의 부재하에 알콜 및 활성탄과 접촉시키는 것을 포함한다.
- [0062] 임의의 적합한 로진을 에스테르화 반응에서 사용할 수 있다. 로진은 톨유 로진, 검 로진, 우드 로진, 또는 그의 조합물일 수 있다. 특정 실시양태에서, 로진은 톨유 로진을 포함한다. 상업적 또는 천연 공급원으로부터 입수된 바와 같이 로진 에스테르의 형성을 위한 공급 원료로서 로진을 사용할 수 있다. 시판되는 로진의 예는 톨유 로진, 예컨대 아리조나 케미칼로부터 시판되는 실바로스® 90 및 실바로스® NCY를 포함한다. 대안으로, 로진을 로진 에스테르의 형성을 위한 공급 원료로서 그의 사용 전에 하나 이상의 정제 단계 (예를 들어, 감압하에 증류, 추출, 및/또는 결정화)에 적용할 수 있다.
- [0063] 모노알콜, 디올, 및 기타 폴리올을 포함한, 임의의 적합한 알콜을 에스테르화 반응에서 사용할 수 있다. 적합한 알콜의 예는 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 소르비톨, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아밀 알콜, 2-에틸 헥산올, 디글리세롤, 트리펜타에리트리톨, C₈-C₁₁ 분지형 또는 비분지형 알킬 알콜, 및 C₇-C₁₆ 분지형 또는 비분지형 아릴알킬알콜을 포함한다. 특정 실시양태에서, 알콜은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 만니톨, 및 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 다가 알콜이다. 일부 실시양태에서, 1종 초과 알콜을 에스테르화 반응에서 사용한다. 특정 실시양태에서, 펜타에리트리톨, 및 글리세롤, 디펜타에리트리톨, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 및 그의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 추가적 알콜을 에스테르화 반응에서 사용한다.
- [0064] 로진의 양에 대하여 에스테르화 반응에서 사용되는 알콜의 양은 알콜의 성질 및 생성된 로진 에스테르의 목적하는 화학적 및 물리적 특성에 따라 달라질 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진은 낮은 히드록실가를 갖는 생성된 로진 에스테르를 제조하도록 과량으로 제공된다. 예를 들어, 알콜은 존재하는 로진의 양에 대하여 히드록시 기의 몰 당량 미만이 반응에 존재하도록 하는 양으로 제공될 수 있다. 다른 실시양태에서, 알콜은 낮은 산가를 갖는 생성된 로진 에스테르를 제조하도록 과량으로 제공된다.
- [0065] 임의의 적합한 활성탄을 에스테르화 반응에서 촉매로서 사용할 수 있다. 활성탄은 대안적 에스테르화 촉매에 대하여 로진 에스테르화의 속도를 가속화할 수 있다. 활성탄을 사용하여 형성된 로진 에스테르의 산화적 안정성은 또한 대안적 에스테르화 촉매를 사용하여 수득된 로진 에스테르보다 더 높을 수 있다. 활성탄은 큰 내부 표면적 및 세공 부피를 발생시키기 위해 가공된 탄소의 미세결정질, 비흑연성 형태이다. 표면을 화학적으로 반응성으로 만드는 관능기 및 표면적을 포함한 다른 변수와 함께, 이들 특성은, 필요에 따라, 선택되어 활성탄의 촉매 활성에 영향을 줄 수 있다.
- [0066] 적합한 활성탄은 관련 기술분야에 공지된 방법을 사용하여, 그 각각이 생성된 활성탄에 특정 품질을 부여하는, 다양한 탄소질 원료 물질로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 활성탄은 갈탄, 석탄, 뼈, 목재, 이탄, 종이 분쇄 폐기물 (리그닌), 및 다른 탄소질 물질, 예컨대 건과껍질로부터 제조할 수 있다. 활성탄은 물리적 활성화 (예

를 들어, 탄소질 원료 물질의 탄화 후에 산화) 및 화학적 활성화를 포함한, 관련 기술분야에 공지된 여러가지의 방법을 사용하여 탄소질 원료 물질로부터 형성될 수 있다. 적합한 활성탄은 또한, 예를 들어, 캐보트 노리트 아메리카즈, 인크.(Cabot Norit Americas, Inc.)로부터 노리트(NORIT)®라는 상표명으로 시판된다. 분말 활성탄 (PAC; 크기가 1.0 mm 미만인 활성탄의 분말 또는 미세 입자를 함유하는 활성탄의 미립자 형태), 입상 활성탄 (GAC), 압출 활성탄 (EAC; 결합제와 융합되어 여러가지의 형상으로 압출된 분말 활성탄), 비드 활성탄 (BAC), 및 활성탄 섬유를 포함한, 활성탄의 여러가지의 형태가 사용될 수 있다. 활성탄의 적합한 형태는 촉매 활성의 그의 목적하는 수준뿐만 아니라 공정의 고려 사항 (예를 들어, 분리의 용이성)을 고려하여 선택될 수 있다. 원하는 경우, 활성탄을 촉매로서 사용하기 전에 가공할 수 있다 (예를 들어, 산으로 세척됨).

[0067] 활성탄은 그의 활성 수준을 기준으로 분류될 수 있으며, 이는 그램당 제곱 미터로, 단위 중량당 총 표면적으로서 표시될 수 있다. 일부 실시양태에서, 활성탄은 500 m²/g 초과 (예를 들어, 600 m²/g 초과, 700 m²/g 초과, 800 m²/g 초과, 900 m²/g 초과, 1000 m²/g 초과, 1100 m²/g 초과, 1200 m²/g 초과, 1300 m²/g 초과, 1400 m²/g 초과, 1500 m²/g 초과, 1600 m²/g 초과, 1700 m²/g 초과, 1800 m²/g 초과, 또는 1900 m²/g 초과)의 표면적을 갖는다. 일부 실시양태에서, 활성탄은 2000 m²/g 이하 (예를 들어, 1900 m²/g 이하, 1850 m²/g 이하, 1800 m²/g 이하, 1750 m²/g 이하, 1700 m²/g 이하, 1650 m²/g 이하, 1600 m²/g 이하, 1550 m²/g 이하, 1500 m²/g 이하, 1450 m²/g 이하, 1400 m²/g 이하, 1350 m²/g 이하, 1300 m²/g 이하, 1250 m²/g 이하, 1200 m²/g 이하, 1150 m²/g 이하, 1100 m²/g 이하, 1050 m²/g 이하, 1000 m²/g 이하, 950 m²/g 이하, 900 m²/g 이하, 850 m²/g 이하, 800 m²/g 이하, 750 m²/g 이하, 700 m²/g 이하, 650 m²/g 이하, 600 m²/g 이하, 또는 550 m²/g 이하)의 표면적을 갖는다.

[0068] 활성탄은 상기 기재된 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 표면적을 가질 수 있다. 예를 들어, 활성탄은 500 m²/g 내지 2000 m²/g (예를 들어, 750 m²/g 내지 2000 m²/g, 1000 m²/g 내지 2000 m²/g, 1000 m²/g 내지 1750 m²/g, 또는 1000 m²/g 내지 1500 m²/g)의 범위에 이르는 표면적을 가질 수 있다.

[0069] 활성탄은 다양한 다공도를 가질 수 있다. 활성탄은 마이크로세공 (직경 <2 nm를 갖는 세공), 메조세공 (2 내지 50 nm의 직경을 갖는 세공), 매크로세공 (>50 nm의 직경을 갖는 세공), 또는 그의 조합물을 포함할 수 있다. 활성탄의 다공도는 활성탄에 존재하는 마이크로세공, 메조세공, 매크로세공, 또는 그의 조합물의 부피의 면에서 특성화될 수 있다.

[0070] 일부 실시양태에서, 활성탄은 0.05 mL/g 이상 (예를 들어, 0.1 mL/g 이상, 0.15 mL/g 이상, 0.2 mL/g 이상, 0.25 mL/g 이상, 0.3 mL/g 이상, 또는 0.35 mL/g 이상)의 마이크로세공을 포함한다. 일부 실시양태에서, 활성탄은 0.4 mL/g 이하 (예를 들어, 0.35 mL/g 이하, 0.3 mL/g 이하, 0.25 mL/g 이하, 0.2 mL/g 이하, 0.15 mL/g 이하, 또는 0.1 mL/g 이하)의 마이크로세공을 포함한다. 활성탄은 상기 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 마이크로세공의 부피를 포함할 수 있다. 예를 들어, 활성탄은 0.05 mL/g 내지 0.4 mL/g (예를 들어, 0.1 mL/g 내지 0.3 mL/g)의 범위에 이르는 마이크로세공의 부피를 포함할 수 있다.

[0071] 일부 실시양태에서, 활성탄은 0.1 mL/g 이상 (예를 들어, 0.15 mL/g 이상, 0.2 mL/g 이상, 0.25 mL/g 이상, 0.3 mL/g 이상, 0.35 mL/g 이상, 0.4 mL/g 이상, 0.45 mL/g 이상, 0.5 mL/g 이상, 0.55 mL/g 이상, 0.6 mL/g 이상, 0.65 mL/g 이상, 0.7 mL/g 이상, 0.75 mL/g 이상, 0.8 mL/g 이상, 0.85 mL/g 이상, 0.9 mL/g 이상, 0.95 mL/g 이상, 1.0 mL/g 이상, 1.05 mL/g 이상, 1.10 mL/g 이상, 1.15 mL/g 이상, 또는 1.20 mL/g 이상)의 메조세공을 포함한다. 일부 실시양태에서, 활성탄은 1.25 mL/g 이하 (예를 들어, 1.20 mL/g 이하, 1.15 mL/g 이하, 1.10 mL/g 이하, 1.05 mL/g 이하, 1.0 mL/g 이하, 0.95 mL/g 이하, 0.9 mL/g 이하, 0.85 mL/g 이하, 0.8 mL/g 이하, 0.75 mL/g 이하, 0.7 mL/g 이하, 0.65 mL/g 이하, 0.6 mL/g 이하, 0.55 mL/g 이하, 0.5 mL/g 이하, 0.45 mL/g 이하, 0.4 mL/g 이하, 0.35 mL/g 이하, 0.3 mL/g 이하, 0.25 mL/g 이하, 0.2 mL/g 이하, 또는 0.15 mL/g 이하)의 메조세공을 포함한다. 활성탄은 상기 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 메조세공의 부피를 포함할 수 있다. 예를 들어, 활성탄은 0.1 mL/g 내지 1.25 mL/g (예를 들어, 0.2 mL/g 내지 1.25 mL/g, 0.75 mL/g 내지 1.25 mL/g, 0.1 mL/g 내지 1.0 mL/g, 또는 0.2 mL/g 내지 0.9 mL/g)의 범위에 이르는 메조세공의 부피를 포함할 수 있다.

- [0072] 일부 실시양태에서, 활성탄은 0.1 mL/g 이상 (예를 들어, 0.15 mL/g 이상, 0.2 mL/g 이상, 0.25 mL/g 이상, 0.3 mL/g 이상, 0.35 mL/g 이상, 0.4 mL/g 이상, 0.45 mL/g 이상, 0.5 mL/g 이상, 0.55 mL/g 이상, 0.6 mL/g 이상, 또는 0.65 mL/g 이상)의 매크로세공을 포함한다. 일부 실시양태에서, 활성탄은 0.7 mL/g 이하 (예를 들어, 0.65 mL/g 이하, 0.6 mL/g 이하, 0.55 mL/g 이하, 0.5 mL/g 이하, 0.45 mL/g 이하, 0.4 mL/g 이하, 0.35 mL/g 이하, 0.3 mL/g 이하, 0.25 mL/g 이하, 0.2 mL/g 이하, 또는 0.15 mL/g 이하)의 매크로세공을 포함한다. 활성탄은 상기 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 매크로세공의 부피를 포함할 수 있다. 예를 들어, 활성탄은 0.1 mL/g 내지 0.7 mL/g (예를 들어, 0.2 mL/g 내지 0.6 mL/g, 또는 0.25 mL/g 내지 0.55 mL/g)의 범위에 이르는 매크로세공의 부피를 포함할 수 있다.
- [0073] 일부 실시양태에서, 활성탄은 메조세공의 부피 또는 매크로세공의 부피보다 더 큰 마이크로세공의 부피를 포함한다. 다른 실시양태에서, 활성탄은 마이크로세공의 부피 또는 매크로세공의 부피보다 더 큰 메조세공의 부피를 포함한다. 다른 실시양태에서, 활성탄은 마이크로세공의 부피 또는 메조세공의 부피보다 더 큰 매크로세공의 부피를 포함한다.
- [0074] 일부 경우에, 활성탄 중 마이크로세공의 부피 대 활성탄 중 메조세공의 부피의 비는 1:7.5 내지 2:1의 범위에 이른다. 예를 들어, 활성탄 중 마이크로세공의 부피 대 활성탄 중 메조세공의 부피의 비는 1:5, 1:3.6, 1:2, 또는 1.5:1일 수 있다. 일부 경우에, 활성탄 중 메조세공의 부피 대 활성탄 중 매크로세공의 부피의 비는 1:2 내지 1:0.25의 범위에 이른다. 예를 들어, 활성탄 중 메조세공의 부피 대 활성탄 중 매크로세공의 부피의 비는 1:1.25, 1:0.6, 또는 1:1일 수 있다. 일부 경우에, 활성탄 중 마이크로세공의 부피 대 활성탄 중 매크로세공의 부피의 비는 1:5 내지 1:0.7의 범위에 이른다. 예를 들어, 활성탄 중 마이크로세공의 부피 대 활성탄 중 메조세공의 부피의 비는 1:3, 1:2.2, 1:2, 또는 1:0.83일 수 있다.
- [0075] 활성탄 중 마이크로세공의 부피 대 활성탄 중 메조세공의 부피 대 활성탄 중 매크로세공의 부피의 비는 1.5:1:1.25일 수 있다. 한 실시양태에서, 활성탄은 0.3 mL/g의 마이크로세공, 0.2 mL/g의 메조세공, 및 0.25 mL/g의 매크로세공의 부피를 갖는 스팀 활성 역청탄 활성탄을 포함한다.
- [0076] 활성탄 중 마이크로세공의 부피 대 활성탄 중 메조세공의 부피 대 활성탄 중 매크로세공의 부피의 비는 1:5:3일 수 있다. 한 실시양태에서, 활성탄은 0.1 mL/g의 마이크로세공, 0.5 mL/g의 메조세공, 및 0.3 mL/g의 매크로세공의 부피를 갖는 스팀 활성 갈탄 활성탄을 포함한다.
- [0077] 활성탄 중 마이크로세공의 부피 대 활성탄 중 메조세공의 부피 대 활성탄 중 매크로세공의 부피의 비는 1:2:2일 수 있다. 한 실시양태에서, 활성탄은 0.2 mL/g의 마이크로세공, 0.4 mL/g의 메조세공, 및 0.4 mL/g의 매크로세공의 부피를 갖는 스팀 활성 이탄 활성탄을 포함한다.
- [0078] 활성탄 중 마이크로세공의 부피 대 활성탄 중 메조세공의 부피 대 활성탄 중 매크로세공의 부피의 비는 1:3.6:2.2일 수 있다. 한 실시양태에서, 활성탄은 0.25 mL/g의 마이크로세공, 0.9 mL/g의 메조세공, 및 0.55 mL/g의 매크로세공의 부피를 갖는 스팀 활성 목재 활성탄을 포함한다.
- [0079] 작은 및 중간 크기의 분자를 흡착하는 활성탄의 능력은 활성탄의 메틸렌 블루 흡착 수준을 측정함으로써 정량적으로 평가할 수 있다. 일부 실시양태에서, 활성탄은 g/100 g으로 측정된, 20 g/100 g 이상 (예를 들어, 21 g/100 g 이상, 22 g/100 g 이상, 23 g/100 g 이상, 24 g/100 g 이상, 25 g/100 g 이상, 26 g/100 g 이상, 또는 27 g/100 g 이상)의 메틸렌 블루 흡수를 갖는다. 일부 실시양태에서, 활성탄은 28 g/100 g 이하 (예를 들어, 27 g/100 g 이하, 26 g/100 g 이하, 25 g/100 g 이하, 24 g/100 g 이하, 23 g/100 g 이하, 22 g/100 g 이하, 또는 21 g/100 g 이하)의 메틸렌 블루 흡수를 갖는다.
- [0080] 활성탄은 상기 기재된 최소값 중 어느 한 값 내지 상기 기재된 최대값 중 어느 한 값의 범위에 이르는 메틸렌 블루 흡수를 가질 수 있다. 예를 들어, 활성탄은 20 g/100 g 내지 28 g/100 g (예를 들어, 20 g/100 g 내지 25 g/100 g)의 범위에 이르는 메틸렌 블루 흡수를 가질 수 있다.
- [0081] 활성탄은 다양한 표면 화학을 나타낼 수 있다. 활성탄은 그들을 활성화시키는데 사용된 제조 공정의 결과로서, 알칼리성, 중성, 또는 산성일 수 있다. 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응에서 촉매로서 사용된 활성탄은 산성이다 (즉, 활성탄의 물 추출물의 pH는 ASTM D3838-05에 기재된 방법을 사용하여 측정된 바, 7 미만이다). 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응에서 촉매로서 사용된 활성탄의 물 추출물의 pH는 ASTM D3838-05에 기재된 방법을 사용하여 측정된 바, 8.0 이하 (예를 들어, 7.5 이하, 7.0 이하, 6.5 이하, 6.0 이하, 5.5 이하, 5.0 이하, 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 또는 2.0 이하)이다. 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응에서 촉매로서 사용된 활성탄의 물 추출물의 pH는 ASTM D3838-05에 기재된 방법을 사용하여 측정된 바, 1.5

이상 (예를 들어, 2.0 이상, 2.5 이상, 3.0 이상, 3.5 이상, 4.0 이상, 4.5 이상, 5.0 이상, 5.5 이상, 6.0 이상, 6.5 이상, 7.0 이상, 또는 7.5 이상)이다.

- [0082] 활성탄 촉매를 다양한 양으로 에스테르화 반응에 혼입할 수 있으며, 여기서 활성탄의 양은 반응물의 성질 (예를 들어, 로진의 화학적 및 물리적 특성, 알코올의 유사성 등), 반응 조건 및 생성된 로진 에스테르의 목적하는 화학적 및 물리적 특성을 포함한, 다수의 인자를 고려하여 선택된다. 일부 실시양태에서, 활성탄은 로진의 중량을 기준으로, 0.01 중량% 내지 15 중량% (예를 들어, 1 중량% 내지 15 중량%, 또는 5 중량% 내지 15 중량%)의 범위에 이르는 양으로 에스테르화 반응에 존재한다.
- [0083] 관련 기술분야에 공지된 바와 같이, 촉매, 용매, 표백제, 안정화제, 및/또는 항산화제를 에스테르화 반응에서 첨가할 수 있다. 적합한 촉매, 용매, 표백제, 안정화제, 및 항산화제는 관련 기술 분야에 공지되어 있고, 예를 들어, 미국 특허 번호 2,729,660, 3,310,575, 3,423,389, 3,780,013, 4,172,070, 4,548,746, 4,690,783, 4,693,847, 4,725,384, 4,744,925, 4,788,009, 5,021,548, 및 5,049,652에 기재되어 있다. 에스테르화 반응을 완료시키기 위해, 표준 방법, 예컨대 증류 및/또는 진공의 적용을 사용하여 반응기로부터 물을 제거할 수 있다.
- [0084] 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응은 로진을 활성탄 및 추가적 에스테르화 촉매의 존재하에 알콜과 접촉시키는 것을 포함한다. 적합한 에스테르화 촉매는 관련 기술분야에 공지되어 있고, 루이스(Lewis) 산 및 브뢴스테드-로우리 (Brønsted-Lowry) 산을 포함한다. 적합한 에스테르화 촉매의 예는 산성 촉매, 예컨대 아세트산, *p*-톨루엔술폰산, 및 황산; 알칼리성 금속 수산화물, 예컨대 수산화칼슘; 금속 산화물, 예컨대 산화칼슘, 산화마그네슘, 및 산화알루미늄; 및 기타 금속 염, 예컨대 염화철, 포르산칼슘, 및 포스폰산칼슘 (예를 들어, 칼슘 비스-모노에틸(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질) 포스포네이트, 이르기라노스(IRGANOX)[®] 1425)을 포함한다. 특정 실시양태에서, 에스테르화 반응은 로진을 추가적 에스테르화 촉매의 부재하에 활성탄의 존재하에 알콜과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0085] 일부 실시양태에서, 로진 에스테르는 수소화된 로진 에스테르이다. 수소화된 로진 에스테르의 제조 방법은 (a) 로진을 알콜로 에스테르화하여 로진 에스테르를 제공하는 것, 및 (b) 로진 에스테르를 수소화하여 수소화된 로진 에스테르를 형성시키는 것을 포함할 수 있다. 에스테르화 반응은 상기 기재된 바와 같이, 로진을 활성탄의 존재하에 알콜과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응은 로진을 활성탄의 존재하에, 및 추가적 에스테르화 촉매의 부재하에 알콜과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 에스테르화 단계 (a) 및 수소화 단계 (b) 둘 다를 활성탄의 존재하에 수행하고, 여기서 에스테르화 단계 (a)는 임의로 추가적 에스테르화 촉매의 부재하에 수행한다.
- [0086] 수소화 반응은 로진 에스테르를 일정 기간 동안 및 적합한 조건 하에 수소화 촉매와 접촉시켜 수소화된 로진 에스테르를 형성시키는 것을 포함할 수 있다. 로진 에스테르의 수소화 방법은 관련 기술분야에 공지되어 있다. 수소화 반응은 수소화 촉매, 예컨대 불균질 수소화 촉매 (예를 들어, 팔라듐 촉매, 예컨대 탄소상 담지된 Pd (Pd/C), 백금 촉매, 예컨대 PtO₂, 니켈 촉매, 예컨대 라니 니켈(Raney Nickel) (Ra-Ni), 로듐 촉매, 또는 루테튬 촉매)를 사용하여 수행할 수 있다. 일부 경우에, 수소화 촉매는 조 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 0.25 중량% 내지 5 중량%의 범위에 이르는 양으로 존재할 수 있다. 수소화를 위한 수소 공급원은 수소 (H₂) 또는 반응 조건 하에 수소를 발생시킬 수 있는 화합물, 예컨대 포르산, 이소프로판올, 시클로헥센, 시클로헥사디엔, 디이미드, 또는 히드라진에 의한 것일 수 있다.
- [0087] 수소화 반응은 승온, 승압, 또는 그의 조합에서 수행할 수 있다. 예를 들어, 수소화 반응은 150°C 내지 300°C (예를 들어, 180°C 내지 280°C, 180°C 내지 240°C, 200°C 내지 280°C, 또는 220°C 내지 260°C)의 범위에 이르는 온도에서 수행할 수 있다. 수소화 반응은 250 내지 2000 psi (예를 들어, 250 내지 1450 psi, 250 내지 650 psi, 또는 350 내지 550 psi)의 범위에 이르는 압력에서 수행할 수 있다.
- [0088] 임의로 용매는 에스테르화 반응, 수소화 반응, 또는 그의 조합에서 존재할 수 있다. 특정 실시양태에서, 에스테르화 반응에서 에스테르화된 로진 및/또는 수소화 반응에서 수소화된 로진 에스테르는 25 중량% 미만의 용매를 포함한다. 일부 실시양태에서, 수소화 반응에서 수소화된 로진 에스테르 중 에스테르화 로진 산의 농도는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로 75 중량% 이상이다. 일부 실시양태에서, 수소화 반응에서 수소화된 로진 에스테르에는 실질적으로 용매가 없다 (예를 들어, 로진 에스테르는 로진 에스테르의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 미만의 용매를 포함한다). 특정 실시양태에서, 수소화 반응에서 수소화된 로진 에스테르는 25°C에서 1,000 cP 이하의 점도를 갖는다.

- [0089] 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응으로부터 수득된 로진 에스테르를 개재 증류 단계 없이 수소화 반응에서 수소화시킨다. 특정 실시양태에서, 에스테르화 반응으로부터 수득된 로진 에스테르를 어떤 개재 정제 단계도 없이 수소화 반응에서 수소화시킨다. 예를 들어, 에스테르화 반응으로부터 수득된 로진 에스테르를 직접 수소화시킬 수 있다.
- [0090] 일부 경우에, 본원에 기재된 로진 에스테르의 제조 방법은 단일의 수소화 단계를 포함한다. 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 로진 에스테르의 제조 방법은 본질적으로 에스테르화 반응 및 수소화 반응으로 이루어진다. 그러한 경우에, 방법은 로진 에스테르 중 에스테르화 데히드로아비에트산 대 에스테르화 디히드로아비에트산의 중량비에 영향을 주는 어떤 추가적 가공 단계, 예컨대 탈수소화, 에스테르화 전에 로진의 수소화, 에스테르화 전에 로진의 증류 및 불균등화, 또는 그의 조합도 포함하지 않는다. 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 로진 에스테르의 제조 방법은 연속적으로 수행되는 에스테르화 반응 및 수소화 반응으로 이루어진다.
- [0091] 특정 적용을 위한 목적하는 화학적 및 물리적 특성을 갖는 로진 에스테르를 수득하기 위해, 본원에 기재된 로진 에스테르의 제조 방법은 임의로, 에스테르화 반응 및 임의로 수소화 반응 이외에도 하나 이상의 추가적 가공 단계를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 에스테르화 반응에서 에스테르화될 로진, 에스테르화 반응으로부터 수득된 로진 에스테르, 및/또는 수소화 반응으로부터 수득된 수소화된 로진 에스테르를, 예를 들어, 로진, 로진 에스테르, 및/또는 수소화된 로진 에스테르의 PAN 수를 감소시키기 위해; 로진, 로진 에스테르, 및/또는 수소화된 로진 에스테르에 존재하는 다양한 로진 산 및/또는 로진 산 에스테르의 중량비에 영향을 주기 위해; 생성된 로진 에스테르 및/또는 수소화된 로진 에스테르의 히드록실가에 영향을 주기 위해; 생성된 로진 에스테르 및/또는 수소화된 로진 에스테르의 산가에 영향을 주기 위해; 또는 그의 조합을 위해 추가로 가공할 수 있다. 적합한 추가적 가공 단계는 관련 기술분야에 공지되어 있고, 추가적 수소화 단계, 탈수소화, 불균등화, 이량체화, 및 강화를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 에스테르화 반응 전에 이들 방법 중 하나 이상을 사용하여 로진을 가공하여 생성된 로진 에스테르의 화학적 및 물리적 특성을 개선시킨다. 화학적으로 허용되는 경우, 그러한 방법은 또한 에스테르화 반응과 조합하여, 에스테르화 반응 후이나 수소화 반응 전에, 수소화 반응 후에, 또는 그의 조합으로, 이하에 보다 상세히 논의되는 바와 같이, 목적하는 화학적 및 물리적 특성을 갖는 로진 에스테르 및/또는 수소화된 로진 에스테르를 수득할 수 있다.
- [0092] 특정 실시양태에서, 로진 에스테르의 제조 방법은 에스테르화 반응 전에 로진을 불균등화시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 로진 불균등화는 아비에타디엔산 모이어티를 데히드로아비에트산 및 디히드로아비에트산 모이어티로 전환시킨다. 불균등화 방법은 관련 기술분야에 공지되어 있고, 종종 1종 이상의 불균등화제의 존재하에, 로진을 가열하는 것을 포함할 수 있다. 로진을 불균등화시키기 위한 적합한 방법은, 예를 들어, 미국 특허 번호 3,423,389, 4,302,371, 및 4,657,703에 기재되어 있고, 이들 특허 모두는 본원에 참조로 포함된다.
- [0093] 여러가지의 적합한 불균등화제를 사용할 수 있다. 적합한 불균등화제의 예는 2,2'-티오비스페놀, 3,3'-티오비스페놀, 4,4'-티오비스(레조르시놀) 및 t,t'-티오비스(피로갈롤), 4,4'-15 티오비스(6-t-부틸-m-크레솔) 및 4/4'-티오비스(6-t-부틸-o-크레솔) 티오비스나프톨, 2,2'-티오-비스페놀, 3,3'-티오-비스 페놀을 포함한 티오비스나프톨; 팔라듐, 니켈, 및 백금을 포함한 금속; 아이오딘 또는 아이오딘화물 (예를 들어, 아이오딘화철); 황화물 (예를 들어, 황화철); 및 그의 조합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 로진을 페놀 슬퍼드 유형 불균등화제를 사용하여 불균등화시킨다. 적합한 페놀 슬퍼드 유형 불균등화제의 예는 폴리-t-부틸페놀디슬퍼드 (아르케마, 인크.(Arkema, Inc.)로부터 로시녹스(ROSINOX)®라는 상표명으로 시판), 4,4' 티오비스(2-t-부틸-5-메틸페놀 (켄츄라(Chemtura)로부터 로위녹스(LOWINOX)® TBM-6이라는 상표명으로 시판), 노닐페놀 디슬퍼드 올리고머 (예컨대 알베말 코퍼레이션(Albemarle Corp.)으로부터 에타녹스(ETHANOX)® TM323이라는 상표명으로 시판되는 것들), 및 아밀페놀 디슬퍼드 중합체 (예컨대 소버린 케미칼 캄파니(Sovereign Chemical Co.)로부터 벌택(VULTAC)® 2라는 상표명으로 시판되는 것들)를 포함한다.
- [0094] 특정 실시양태에서, 로진을 에스테르화 반응 전에 불균등화시킨다. 이들 실시양태에서, 불균등화된 로진 또는 부분적으로 불균등화된 로진을 에스테르화 반응을 위한 공급 원료로서 사용할 수 있다. 일부 경우에, 불균등화 또는 추가 불균등화를 에스테르화 반응 동안에 수행할 수 있다. 예를 들어, 불균등화된 또는 부분적으로 불균등화된 로진은 계내에서 발생되고 그 후에 원-포트 합성 절차로 로진 에스테르로 에스테르화될 수 있다.
- [0095] 임의로, 로진, 로진 에스테르, 및/또는 수소화된 로진 에스테르를 강화하여 생성된 로진 에스테르의 화학적 및 물리적 특성을 개선시킬 수 있다. 일부 실시양태에서, 로진을 에스테르화 반응 전에 강화하여 생성된 로진 에스테르의 화학적 및 물리적 특성을 개선시킨다. 로진의 강화는 로진에서 로진 산의 공액 이중 결합 시스템의 화학적 개질을 포함하여, 강화 전에 로진보다 더 낮은 PAN 수 및 더 높은 분자량을 갖는 로진을 제공하도록 한

다. 다수의 적합한 화학적 개질 및 관련 화학적 방법은 관련 기술분야에 공지되어 있다. 예를 들어, 로진은 친디엔체, 예컨대 α, β -불포화 유기 산 또는 그러한 산의 무수물과 로진 산의 딜스-알더(Diels-Alder) 또는 엔(Ene) 부가 반응에 의하여 강화될 수 있다. 적합한 친디엔체의 예는 말레산, 푸마르산, 아크릴산, 이들 산으로부터 유래된 에스테르, 및 말레산 무수물을 포함한다.

[0096] 임의로, 방법은 생성된 로진 에스테르의 히드록실가에 영향을 주거나, 생성된 로진 에스테르의 산가에 영향을 주거나; 그의 조합에 영향을 주는 하나 이상의 공정 단계를 포함할 수 있다. 원하는 경우, 로진 에스테르를 에스테르화 후에 (예를 들어, 에스테르화 반응 후이나 임의의 수소화 반응 전에, 또는 수소화 반응 후에) 화학적으로 개질시켜 낮은 히드록실가를 갖는 로진 에스테르를 제공할 수 있다. 이 공정은 관련 기술분야에 공지된 합성 방법을 사용하여 에스테르화 후에 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르 중 잔존 히드록실 모이어티의 화학적 개질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르를 아실화제 (예를 들어, 카르복실산 또는 그의 유도체, 예컨대 산 무수물)와 반응시킬 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 번호 4,380,513 (러켈(Ruckel))을 참조. 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르 중 잔존 히드록실 모이어티를 또한 친전자성 시약, 예컨대 이소시아네이트와 반응시켜, 상응하는 카르바메이트 유도체를 제조할 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 번호 4,377,510 (러켈)을 참조. 잔존 히드록실 모이어티를 반응시키는데 사용될 수 있는 기타 적합한 친전자성 시약은 알킬화제 (예를 들어, 메틸화제, 예컨대 디메틸설페이트)를 포함한다. 원하는 경우, 에스테르화 후에 (예를 들어, 에스테르화 반응 후이나 임의의 수소화 반응 전에, 또는 수소화 반응 후에), 미반응 로진뿐만 아니라 기타 휘발성 성분을, 예를 들어, 스티프 살포, 불활성 기체, 예컨대 질소 기체에 의한 살포, 와이프 필름 증발, 단축 경로 증발, 및 진공 증류에 의해, 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르로부터 제거할 수 있다. 로진 에스테르 또는 수소화된 로진 에스테르로부터 과량의 로진 (즉, 로진 산)을 스트립핑함으로써, 생성된 로진 에스테르의 산가를 감소시킬 수 있다.

[0097] 또한, 핫-멜트 접착제를 포함한, 중합체 조성물을 제조하는 방법이 제공된다. 중합체 조성물을 제조하는 방법은 본원에 기재된 바와 같은 로진 에스테르 (예를 들어, 70 중량% 이상의 에스테르화 테트라하이드로피리딘산 및 에스테르화 디히드로아비에트산을 포함하는 로진 에스테르로서, 여기서 1000 ppm 이하의 항산화제가 로진 에스테르와 조합하여 존재할 경우, 로진 에스테르가 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 방법을 사용하여 측정된 바, 75분 이상의, 130°C에서의 산화적 유도 시간을 나타내는 로진 에스테르) 및 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체를 혼합하는 것을 포함할 수 있다. 방법은 1종 이상의 추가적 성분, 예컨대 추가적 점착 부여제, 왁스, 안정화제 (예를 들어, 항산화제 및 UV 안정화제), 가소제 (예를 들어, 벤조에이트, 프탈레이트), 파라핀 오일, 핵형성제, 광학적 광택제, 안료, 염료, 글리터, 살생물제, 난연제, 대전 방지제, 미끄럼 방지제, 항-블로킹제, 윤활제, 충전제, 또는 그의 조합물을 조성물에 첨가하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 방법은 본원에 기재된 방법을 사용하여 로진 에스테르를 제조하는 것을 추가로 포함할 수 있다.

[0098] 예시적 노면 표시 제제는, (a) 표준 믹서를 16부의 로진 에스테르, 2.8부의 오일 (예를 들어, 광유, 예컨대 광유; 스타토일(Statoil)로부터 입수), 1부의 왁스 (예를 들어, 폴리에틸렌 왁스, 예컨대 허니웰(Honeywell)로부터 입수된 AC6 PE-왁스), 1부의, 비닐 아세테이트로부터 유래된 중합체 (예를 들어, 폴리(에틸렌-코-비닐 아세테이트), 예컨대 듀폰(DuPont)으로부터 입수된 엘박스(Elvax) 22W), 0.2부의 지방산 (예를 들어, 스테아르산), 5.3부의 안료 (예를 들어, 이산화티탄, 예컨대 크로노스(Kronos)로부터 입수된 이산화티탄), 42.4부의 충전제 (예를 들어, 탄산칼슘), 및 37.1부의 반사 충전제 (예를 들어, 유리 비드, 예컨대 스와르코(Swarco)로부터 입수된 유리 비드)로 충전하는 것; 및 (b) 가열 (예를 들어, 180°C에서)하고 낮은 속도로 블렌딩하여 기포가 용융물에 도입되지 못하도록 하는 것에 의해 제조할 수 있다.

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

[0100] **실시예**

[0101] **일반 방법**

[0102] 달리 언급되지 않는 한, 모든 물질을 하기 방법을 사용하여 특성화하였다. 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ["Determination of Hydroxyl Value - Part 2: Method with Catalyst"]라는 제목의 DIN 53240-2의 변형된 방법 (상이한 용매 테트라히드로푸란이 적용되었음)에 따라 히드록실가를 측정하였다. 로진 에스테르 (테트라히드로푸란에 용해됨)를 4-디메틸아미노피리딘 (DMAP)의 존재하에 아세트산 무수물과 반응시켰다. 잔존 아세트산 무수물을 가수분해하고 생성된 혼합물을 수산화칼륨 (0.5 M)의 알콜 용액으로 적정하였다. 히드록실가는 그램 로진 에스테르 샘플당 mg KOH로서 표시된다. 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ["Standard Test Methods for Acid Number of Naval Stores Products Including Tall Oil and Other Related Products"]라는 제목으로 ASTM

D465-05 (2010)에 기재된 방법에 따라 산가를 측정하였다. 산가는 그램 로진 에스테르 샘플당 mg KOH로서 표시된다. 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ["Standard Test Methods for Softening Point Resins Derived from Naval Stores by Ring-and-Ball Apparatus"]라는 제목으로 ASTM E28-99 (2009)에 기재된 방법에 따라 연화점을 측정하였다. 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ["Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale)"]라는 제목으로 ASTM D1544-04 (2010)에 명시된 바와 같은 가드너 색 스케일(Gardner Color scale)에 따라 모든 물질의 가드너 색을 측정하였다. 닥터 란지(Dr Lange) 리코(LICO)® 200 비색계를 사용하여 가드너 색을 측정하였다. 달리 명시되지 않는 한, 순수한 샘플을 사용하여 모든 가드너 색을 측정하였다. 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ["Standard Test Method for Oxidation Induction Time of Lubricating Greases by Pressure Differential Scanning Calorimetry"]라는 제목으로 ASTM D5483-05(2010)에 명시된 표준 방법에 따라 산화적 유도 시간을 측정하였다. 달리 명시되지 않는 한, 산화적 유도 시간은 550 psi의 산소를 사용하여 130℃에서 측정하였다. 그 전문이 본원에 참조로 포함된 ["Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence"]라는 제목으로 ASTM D5453-05에 기재된 표준 방법에 따라 황 함량을 측정하였다. 안테크® 9000 황 분석기를 사용하여 황 함량을 측정하였다.

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

[0104] **수소화된 로진 에스테르의 제조**

[0105] 10.1의 가드너 색 (니트) 및 164의 산가, 및 64.1의 연화점을 갖는 1000 g의 톨유 로진 (실바로스® NCY, 아리조나 케미칼로부터 시판)을 4구 플라스크 (2 L)에 충전하고 질소 분위기 하에 200℃로 가열하였다. 로진을 완전히 용융시킨 후에, 로진을 교반하고, 펜타에리트릴톨 (115 g), 칼슘-비스(((3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐)메틸)-에틸포스포네이트) (3.4 g), 및 노리트® CA1 (100 g; 2.0 내지 3.5의 pH, 1400 m²/g의 표면적, 및 25 g/100 g 이상의 메틸렌 블루 흡수를 갖는 분말 활성탄; 반응에 첨가되는 로진의 중량을 기준으로 10 중량 %, 캐보트 노리트 아메리카즈, 인크.로부터 시판)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 275℃로 가열 (30℃/시간의 가열 속도)하고 이 온도에서 9시간 동안 방치하였다. 그 다음에 반응 혼합물을 스팀과 함께 살포하여 잔존 로진 산을 제거하였다. 그 다음에 로진 에스테르가 방출되었고, 9의 가드너 색 (니트), 13.6의 산가, 83.1℃의 연화점, 및 37분의 산화적 유도 시간을 갖는 것으로 분석되었다.

[0106] 그 다음에 로진 에스테르를 수소화하였다. 그 다음에 로진 에스테르를 완전 또는 부분 수소화 중 어느 하나에 적용하였다. 완전 수소화를 위해, 300 g의 로진 에스테르를 플라스크에 충전하고, 질소 분위기 하에 180℃로 가열하였다. 13.6 g의 5% Pd/C (건조 중량 기준으로 1.5% 촉매)를 플라스크에 충전하고, 이 시점에서 플라스크에 질소를 살포하여 수분을 제거하였다. 반응 혼합물을 파르(Parr) 반응기에 충전하고, 질소 분위기 하에 245℃로 가열하였다. 일단 온도에서, 반응기를 450 psi 수소 기체로 가압하였다. 수소화가 완료될 때까지 압력을 유지하였다. 파르 반응기에서 압력 450 psi를 유지하기 위해 수소 기체를 첨가할 필요가 없을 때 반응이 완료된 것으로 간주하였다. 그 다음에 파르 반응기를 190℃로 냉각하고, 로진 에스테르가 방출되었다. 완전 수소화를 위해 상기 기재된 절차를 사용하여 부분 수소화를 수행하였지만; 반응 시간은 완전 수소화에 필요한 것으로 측정된 반응 시간의 대략 절반으로 감소되었다.

[0107] 부분 수소화에 적용된 수소화된 로진 에스테르는 5.3의 가드너 색 (니트), 12.4의 산가, 83.7℃의 연화점, 및 >180분의 산화적 유도 시간을 나타냈다. 완전 수소화에 적용된 수소화된 로진 에스테르는 5.1의 가드너 색 (니트), 13.1의 산가, 85.3℃의 연화점, 및 >180분의 산화적 유도 시간을 나타냈다. 톨유 로진, 로진 에스테르, 부분 수소화에 적용된 수소화된 로진 에스테르, 및 완전 수소화에 적용된 수소화된 로진 에스테르의 이성질체 조성이 표 1에 포함되어 있다.

[0108] <표 1>

| | | 로진 | 로진 에스테르 | 수소화된 로진 에스테르 | 수소화된 로진 에스테르 |
|---------------------|--|------|------------|--------------------|--------------------|
| | 수소화 | - | 없음 | 부분 | 완전 |
| 물리적 특성 | 가드너 색 (니트) | 10.1 | 9 | 5.3 | 5.1 |
| | 산가 | 164 | 13.6 | 12.4 | 13.1 |
| | 연화점 (°C) | 64.1 | 83.1 | 83.7 | 85.3 |
| | 산화적 유도 시간 (130°C에서, 발열 개시의 시간, 분 단위) | | 37 | >180 | >180 |
| 이성질체 조성 (중량 퍼센트) | 아비에트산 유형 | 38.4 | 3.8 | 0 | 0 |
| | 피마르산 유형 | 11.5 | 8.9 | 0.0 | 0.0 |
| | 테히드로아비에트산 | 16.0 | 35.3 | 37.8 | 36.5 |
| | 디히드로아비에트산 | 3.1 | 16.3 | 36.7 | 37.1 |
| | 기타 아비에트산 | 8.6 | 2.4 | 1.0 | 1.0 |
| | 세코테히드로아비에트산 | 0.0 | 3.1 | 0.0 | 0.0 |
| | 다가불포화 로진산 | 0.0 | 3.1 | 2.7 | 2.5 |
| | 미확인 로진 이성질체 | 5.6 | 3.4 | 1.6 | 1.6 |
| | 지방산, 중성, 로진 피크 | 1.0 | 5.8 | 5.4 | 5.1 |
| | 용리 없음 | 11.1 | 17.8 | 14.8 | 16.2 |

[0109]

[0110]

비교를 위해, 어떤 활성탄도 에스테르화 반응 동안에 첨가하지 않은 것을 제외하고, 상기 기재된 절차를 사용하여 실바로스® NCY 톨유 로진을 에스테르화하였다. 생성된 로진 에스테르는 7.7의 가드너 색 (니트), 11.2의 산가, 102.9°C의 연화점, 및 2.8분의 산화적 유도 시간을 갖는 것으로 분석되었다. 그 다음에 이러한 로진 에스테르를 상기 기재된 절차를 사용하여 팔라듐 촉매로 수소화하였다. 생성된 수소화된 로진 에스테르는 4.8의 가드너 색 (니트), 11.2의 산가, 101.7°C의 연화점, 및 46.1분의 산화적 유도 시간을 갖는 것으로 분석되었다. 톨유 로진, 활성탄을 사용하지 않고 제조된 로진 에스테르, 및 활성탄을 사용하지 않고 제조된 수소화된 로진 에스테르의 이성질체 조성이 표 2에 포함되어 있다. 표 1 및 표 2의 결과를 비교함으로써 나타낸 바와 같이, 활성탄을 사용하여 수행된 에스테르화가 개선된 산화적 안정성을 갖는 로진 에스테르를 산출한다.

[0111] <표 2>

| | | 로진 | 로진 에스테르 (활성탄 없음) | 수소화된 로진 에스테르 (활성탄 없음) |
|---------------------|--|------|---------------------------|--------------------------------|
| | 수소화 촉매 | | | Pd/C |
| 물리적 특성 | 가드너 색 (니트) | 10.1 | 7.7 | 4.8 |
| | 산가 | 164 | 11.2 | 11.2 |
| | 연화점 (°C) | 64.1 | 102.9 | 101.7 |
| | 산화적 유도 시간 (130°C에서, 발열 개시의 시간, 분 단위) | | 2.8 | 46.1 |
| 이성질체 조성 (중량 퍼센트) | 아비에트산 유형 | 38.4 | 23.85 | 0.3 |
| | 피마르산 유형 | 11.5 | 12.83 | 0.0 |
| | 테히드로아비에트산 | 16.0 | 27.10 | 32.2 |
| | 디히드로아비에트산 | 3.1 | 7.27 | 50.3 |
| | 기타 아비에트산 | 8.6 | 9.02 | 1.0 |
| | 세코테히드로아비에트산 | 0.0 | 1.62 | 0.3 |
| | 다가불포화 로진산 | 0.0 | 1.94 | 0.9 |
| | 미확인 로진 이성질체 | 5.6 | 2.87 | 0.4 |
| | 지방산, 중성, 로진 피크 | 1.0 | 3.61 | 3.2 |
| | 용리 없음 | 11.1 | 9.87 | 11.4 |

[0112]

[0113] **활성탄 촉매 및 촉매 로딩의 변형**

[0114] 2종의 상이한 촉매 로딩 (반응에 첨가되는 로진의 중량을 기준으로 5 중량% 및 10 중량%)에서 2종의 상이한 활성탄 촉매 (노리트® CA1, 2.0 내지 3.5의 pH, 1400 m²/g의 표면적, 및 25 g/100 g 이상의 메틸렌 블루 흡수를 갖는 분말 활성탄, 캐보트 노리트 아메리카즈, 인크.로부터 시판); 및 다르코(DARCO)® 60, 6의 pH 및 15 g/100 g 이상의 메틸렌 블루 흡수를 갖는 분말 활성탄, 캐보트 노리트 아메리카즈, 인크.로부터 시판)를 제외하고, 완전 수소화 조건을 사용하여 상기 기재된 절차를 반복하였다.

[0115] 노리트(NORIT)® CA1 및 다르코® 60의 10% 로딩을 사용하여 취득된 결과는 표 3에 제시되어 있다. 노리트® CA1의 10% 로딩을 사용하여 취득된 로진 에스테르는 8.8의 가드너 색 (니트), 14.7의 산가, 85.1°C의 연화점, 및 35.5분의 산화적 유도 시간을 나타냈다. 노리트® CA1의 10% 로딩을 사용하여 취득된 수소화된 로진 에스테르는 6.1의 가드너 색 (니트), 13.8의 산가, 84.3°C의 연화점, 및 >180분의 산화적 유도 시간을 나타냈다. 다르코® 60의 10% 로딩을 사용하여 취득된 로진 에스테르는 5.6의 가드너 색 (니트), 14.1의 산가, 81.4°C의 연화점, 및 9.4분의 산화적 유도 시간을 나타냈다. 다르코® 60의 10% 로딩을 사용하여 취득된 수소화된 로진 에스테르는 4.1의 가드너 색 (니트), 12.9의 산가, 84.1°C의 연화점, 및 79.5분의 산화적 유도 시간을 나타냈다. 이들 샘플의 열적 색 안정성을 또한 평가하였다. 노리트® CA1 및 다르코® 60의 10% 로딩을 사용하여 취득된 모든 샘플은 3시간의 기간 동안 160°C의 온도로 가열될 경우 니트 가드너 색에서 5% 미만의 변화를 나타냈다.

[0116] 노리트® CA1 및 다르코® 60의 5% 로딩을 사용하여 취득된 결과는 표 4에 제시되어 있다. 노리트® CA1의 5% 로딩을 사용하여 취득된 로진 에스테르는 9.4의 가드너 색 (니트), 14.4의 산가, 89.5°C의 연화점, 및 20.9분의 산화적 유도 시간을 나타냈다. 노리트® CA1의 5% 로딩을 사용하여 취득된 수소화된 로진 에스테르는 6.8의 가드너 색 (니트), 12.8의 산가, 81.7°C의 연화점, 및 >180분의 산화적 유도 시간을 나타냈다. 다르코® 60의 5% 로딩을 사용하여 취득된 로진 에스테르는 6.6의 가드너 색 (니트), 10.6의 산가, 95.0°C의 연화점, 및 7.2분의 산화적 유도 시간을 나타냈다. 다르코® 60의 5% 로딩을 사용하여 취득된 수소화된 로진 에스테르는 5의 가드너 색 (니트), 10.5의 산가, 및 130.7분의 산화적 유도 시간을 나타냈다.

[0117] <표 3>

| | | 로진 | 로진 에스테르 | 수소화된 로진 에스테르 | 로진 에스테르 | 수소화된 로진 에스테르 |
|---------------------|--|------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | 촉매 | | 10% 노리트® CA1 | 10% 노리트® CA1 | 10% 다르코® 60 | 10% 다르코® 60 |
| 물리적 특성 | 가드너 색 (니트) | 10.1 | 8.8 | 6.1 | 5.6 | 4.1 |
| | 산가 | 164 | 14.7 | 13.8 | 14.1 | 12.9 |
| | 연화점 (°C) | 64.1 | 85.1 | 84.3 | 81.4 | 84.1 |
| | 산화적 유도 시간 (130°C 에서, 발열 개시의 시간, 분 단위) | | 35.5 | >180 | 9.4 | 79.5 |
| 색 안정성* | 0 분 | | 8.2 | 5.9 | 5.6 | 3.2 |
| | 30 분 | | 8.2 | 5.9 | 5.7 | 3.2 |
| | 60 분 | | 8.2 | 6 | 5.8 | 3.4 |
| | 120 분 | | 8 | 6.1 | 5.7 | 3.3 |
| | 180 분 | | 7.9 | 6.1 | 5.7 | 3.2 |
| 이성질체 조성 (중량 퍼센트) | 아비에트산 유형 | 38.4 | 3.8 | 0.1 | 11.0 | 0.1 |
| | 피마르산 유형 | 11.5 | 8.8 | 0.0 | 11.1 | 0.0 |
| | 데히드로아비에트산 | 16.0 | 34.1 | 38.9 | 31.1 | 35.6 |
| | 디히드로아비에트산 | 3.1 | 16.9 | 34.4 | 14.7 | 39.4 |
| | 기타 아비에트산 | 8.6 | 2.8 | 2.0 | 4.3 | 1.1 |
| | 세코데히드로아비에트산 | 0.0 | 3.4 | 0.0 | 2.5 | 0.0 |
| | 다가불포화 로진산 | 4.7 | 3.2 | 1.9 | 2.5 | 1.1 |
| | 미확인 로진 이성질체 | 5.6 | 3.7 | 3.2 | 3.9 | 3.4 |
| | 지방산, 중성, 로진 피크 | 1.0 | 7.2 | 8.1 | 4.0 | 4.8 |
| | 용리 없음 | 11.1 | 16.1 | 11.4 | 15.0 | 14.5 |

* 다양한 시간 간격 (0 분-180 분) 동안 160°C 에서 샘플 인큐베이션 후에 측정된 가드너 색 (니트).

[0118]

[0119] <표 4>

| | | 로진 | 로진 에스테르 | 수소화된 로진 에스테르 | 로진 에스테르 | 수소화된 로진 에스테르 |
|---------------------|--|------|-------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| | 측매 | | 5% 노리트® CA1 | 5% 노리트® CA1 | 5% 다르코® 60 | 5% 다르코® 60 |
| 물리적 특성 | 가드너 색 (니트) | 10.1 | 9.4 | 6.8 | 6.6 | 5 |
| | 산가 | 164 | 14.4 | 12.8 | 10.6 | 10.5 |
| | 연화점 (°C) | 64.1 | 89.5 | 81.7 | 95 | N/A |
| | 산화적 유도 시간 (130°C 에서, 발열 개시의 시간, 분 단위) | | 20.9 | >180 | 7.2 | 130.7 |
| 이성질체 조성 (중량 퍼센트) | 아비에트산 유형 | 38.4 | 7.1 | 0.1 | 17.6 | 0.1 |
| | 피마르산 유형 | 11.5 | 11.2 | 0.0 | 13.1 | 0.0 |
| | 데히드로아비에트 산 | 16.0 | 31.5 | 35.9 | 30.2 | 34.8 |
| | 디히드로아비에트 산 | 3.1 | 12.7 | 36.2 | 10.5 | 43.4 |
| | 기타 아비에트산 | 8.6 | 4.2 | 1.6 | 6.6 | 0.6 |
| | 세코데히드로아비 에트산 | 0.0 | 1.4 | 0.0 | 1.4 | 0.0 |
| | 다가불포화 수지 산 | 4.7 | 3.0 | 1.6 | 2.4 | 1.0 |
| | 미확인 로진 이성질체 | 5.6 | 4.4 | 2.8 | 4.7 | 3.5 |
| | 지방산, 중성, 로진 피크 | 1.0 | 5.9 | 5.4 | 3.6 | 2.8 |
| | 용리 없음 | 11.1 | 18.7 | 16.3 | 9.8 | 13.8 |

[0120]

[0121]

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

[0122]

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

[0123]

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