



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월22일
(11) 등록번호 10-2667724
(24) 등록일자 2024년05월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/685 (2006.01) C08G 63/82 (2006.01)
C08G 63/87 (2006.01) C08G 63/91 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01) C09J 167/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 63/6852 (2013.01)
C08G 63/823 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7003838
- (22) 출원일자(국제) 2018년05월22일
심사청구일자 2021년05월21일
- (85) 번역문제출일자 2020년02월10일
- (65) 공개번호 10-2020-0028981
- (43) 공개일자 2020년03월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/063284
- (87) 국제공개번호 WO 2019/011510
국제공개일자 2019년01월17일
- (30) 우선권주장
17382454.1 2017년07월11일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2009531490 A*
JP07025993 A*
JP2001279168 A
US03169945 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
헨켈 아게 운트 코. 카게아아
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
- (72) 발명자
플로레스 페날바, 소니아
스페인 08290 세르다블라 델 바예스 베예스 아르
트스 21-데 8° 4아
파라다스-팔로모, 미겔
스페인 08100 모에트 델 바예스 카에타노 빈지아
48 1° 1아
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 윤중화

(54) 발명의 명칭 **관능화된 폴리에스테르를 제조하는 방법**

(57) 요약

본 출원은 하기 단계를 포함하는, 아미노-관능성 폴리에스테르를 제조하는 방법에 관한 것이다: 적어도 1종의 락톤 단량체, 촉매, 및 적어도 1개의 1급 아민 기 및 적어도 1개의 2급 아민 기를 갖는 폴리아민을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및 상기 혼합물을 개환 중합 조건에 적용하는 단계.

(52) CPC특허분류

C08G 63/87 (2013.01)
C08G 63/912 (2013.01)
C08L 79/02 (2013.01)
C09J 167/04 (2013.01)

(72) 발명자

가르시아 미라예스, 호세

독일 40217 뒤셀도르프 크로넨슈트라쎄 61

킨첼만, 한스-게오르그

독일 50259 풀하임 뉘슈트라쎄 10

세바스티안 페레즈, 로사 마리아

스페인 08291 리포예트 람블라 산트 호르디 73 1오
2아

마르퀘트 코르테스, 호르디

스페인 08034 바르셀로나 세/ 호르디 히로나 14 3
오 1아

아길레라 코로차노, 호르헤

스페인 08202 바르셀로나 사바텔 카레르 크레우에
타 119 1데

아리올리, 페데리카

스페인 08041 바르셀로나 카레르 단나 마리아 마리
네즈 사히 28-3

헤메리, 테레제

독일 40591 뒤셀도르프 리브프라우엔슈트라쎄 26

명세서

청구범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 아미노-관능성 폴리에스테르를 제조하는 방법:

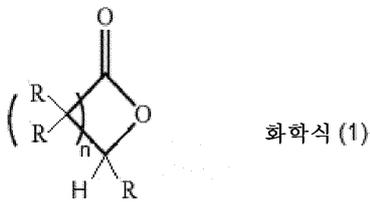
적어도 1종의 락톤 단량체, 촉매, 및 적어도 1개의 1급 아민 기 및 적어도 1개의 2급 아민 기를 갖는 폴리아민을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및

상기 혼합물을 개환 중합 조건에 적용하는 단계,

여기서, 상기 촉매는 금속-무함유이며, 1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데스-5-엔 (TBD) 및 / 또는 1,8-디아자비시클로-(5,4,0)-운데센-7 (DBU)을 포함한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 혼합물이 화학식 (1)에 따른 적어도 1종의 락톤 단량체를 포함하는 것인 방법:

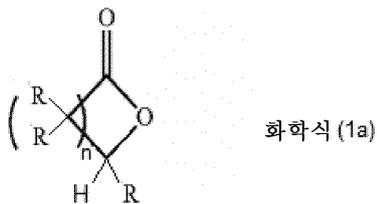


여기서: $n \geq 1$ 이고;

각각의 R은 독립적으로 수소, C1-C6 알킬, C3-C8 시클로알킬, C1-C6 알콕시 및 C6 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단 적어도 n개의 R이 수소이다.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 혼합물이 화학식 (1a)에 따른 적어도 1종의 락톤 단량체를 포함하는 것인 방법:



여기서: n은 1 내지 4의 정수이고;

각각의 R은 독립적으로 수소 및 C1-C6 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단 적어도 n+2개의 R이 수소이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 혼합물이 β-프로피오락톤; β-부티로락톤; β-발레로락톤; γ-부티로락톤; γ-발레로락톤; δ-발레로락톤; 모노메틸-δ-발레로락톤; 모노에틸-δ-발레로락톤; 모노헥실-δ-발레로락톤; ε-카프로락톤; 모노메틸-ε-카프로락톤; 모노에틸-ε-카프로락톤; 모노헥실-ε-카프로락톤; 디메틸-ε-카프로락톤; 디-n-프로필-ε-카프로락톤; 디-n-헥실-ε-카프로락톤; 트리메틸-ε-카프로락톤; 트리에틸-ε-카프로락톤; 피발로락톤; 및 5-메틸옥세판-2-온으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 락톤 단량체를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합물이, 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 하기를 포함하

는 것인 방법:

80 내지 100 wt.%의 상기 적어도 1종의 락톤 단량체; 및

0 내지 20 wt.%의 에폭시드 화합물; 시클릭 카르보네이트; 글리콜리드; 및 락티드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 공단량체.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리아민이 지방족 또는 시클로지방족인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리아민이 적어도 2개의 1급 아민 기 및 적어도 1개의 2급 아민 기를 갖는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 락톤 단량체 대 상기 폴리아민의 몰비가 1:1 내지 500:1의 범위, 2:1 내지 50:1의 범위, 또는 2:1 내지 20:1의 범위에 있는 것인 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가, 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 5 wt.%, 또는 0.1 내지 2.0 wt.%의 양으로 제공되는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 개환 중합 조건에 적용되는 상기 혼합물이 혼합물 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의 용매를 함유하는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개환 중합 조건이 50 내지 200℃, 또는 60 내지 150℃의 온도를 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 방법에 의해 수득된 아미노-관능성 폴리에스테르로서, 하기 중 적어도 하나를 특징으로 하는 폴리에스테르:

- i) 300 내지 5000 g/mol, 또는 500 내지 4000 g/mol의 중량 평균 분자량 (Mw);
- ii) 2.5 미만, 또는 2.3 미만의 다분산 지수;
- iii) 20 내지 350 mg KOH/g, 또는 25 내지 250 mg KOH/g의 아민가 (NHv); 및
- iv) 40 내지 500 mg KOH/g, 또는 50 내지 400 mg KOH/g의 총 히드록실 및 아민 가 (OHv+NHv).

청구항 14

하기를 포함하는 경화성 코팅, 접착제 또는 실란트 조성물:

제13항에 정의된 바와 같은 아미노 관능성 폴리에스테르; 및

에폭시 기; 이소시아네이트 기; 및 시클릭 카르보네이트 기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 2개의 관능기 (F)를 갖는 적어도 1종의 다관능성 화합물 (H).

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 관능화된 폴리에스테르를 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 출원은 아미노- 및 히드록실-관능화된 폴리에스테르를 제조하는 방법, 및 코팅, 접착제 또는 실란트 조성물에서의 상기 폴리에스테르의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디아민, 트리아민 및 그보다 고관능가의 폴리아민은 다양한 중합체성 또는 수지성 시스템과 반응할 수 있는 다목적의 흔히 사용되는 경화제이며: 단지 예시적 목적으로 에폭시 수지, 폴리이소시아네이트 및 시클릭 카르보네이트를 기재로 하는 조성물이 폴리아민으로 경화될 수 있다. 그러나, 문제는 대부분의 저분자량 지방족 폴리아민이 휘발성이고, 제한된 보충 관능화를 보유하며, 경화된 시스템의 기계적 특성에 단지 제한된 기여를 제공한다는 것이다. 추가로, 이러한 저분자량 폴리아민은 문헌 [Sullivan et al. (Ed.) Clinical Environmental Health and Toxic Exposures 2nd Edition (2001)] 및 [Tarvainen et al. Journal of Environmental Medicine (1999) 1.1.3]에 언급된 바와 같이, 수많은 건강 장애 - 예컨대 급성 독성, 자극, 및 피부 및 폐 감각 -을 야기한다.

[0003] 본 발명은 폴리에스테르 백본을 보유하고, 안정적이며 비-휘발성이고, 최종 경화성 조성물의 기계적 특성에 기여할 수 있는 중합체성 아미노-경화제의 개발에 관한 것이다. 보다 고분자량의 아미노-경화제를 개발함에 있어서, 본 발명은 유체 시스템에서의 아민의 이동 및 확산과 관련된 환경 보건 우려를 완화시키고자 한다.

[0004] 미국 특허 번호 4,379,914 (룬드버그(Lundberg))에는 한쪽 말단에서 3급 아민 기에 의해 종결되고 다른 쪽 말단에서 히드록실 기에 의해 종결된 폴리락톤 중합체의 형성 방법이 기재되어 있다. 그의 합성에서 엡실론-카프로락톤이 주석 옥타노에이트의 촉매의 존재 하에 디아민과 반응되고: 디아민은 그의 아민 기 중 하나가 3급이고, 다른 아민 기는 1급 또는 2급인 것을 특징으로 한다. 상기 인용문헌의 폴리락톤 중합체는 반응성 아미노기를 보유하지 않는다. 또한 유사한 폴리락톤 중합체가 추가로 미국 특허 번호 4,463,168 및 4,512,776 (이들 또한 룬드버그)에 개시되어 있다.

[0005] 특허 ε-카프로락톤의 개환 중합에 의한 폴리에스테르의 형성이 또한 문헌 [Macromolecules, 1992, 25, 2614-2618]에 논의되어 있으며, 여기서 디에틸알루미늄 알콕시드 및 트리에틸알루미늄-아민 시스템이 개시제로서 사용된다. 중합 반응은 산 가수분해에 의해 종결된다. 또한 이러한 메카니즘에 따르면, 유래된 폴리에스테르는, 개시제에 의해 도입된 아민이 반응하여 아미드를 형성하므로, 어떠한 아미노기도 보유하지 않는다.

[0006] US 20100179282A1 (에보닉 데구사(Evonik Degussa))에는 적어도 1개의 1급 아미노기 및 적어도 1개의 2급 아미노기를 갖는 1종 이상의 폴리아민으로 개질되어 있는 폴리에스테르가 기재되어 있다. 상기 인용문헌은 반응성 2급 아미노기를 갖는 저장-안정성 폴리에스테르의 합성을 보고한다. 구체적으로, 합성은 폴리에스테르 폴리올의 폴리아민과의 가아민분해 반응을 통해 수행되고: 아민기가 에스테르의 카르보닐기를 공격하여 아미드 결합을 형성하고 글리콜 또는 올리고에스테르를 유리시킨다. 이와 같이, 아미노기를 함유하지 않는 부산물이 또한 반응 동안 유리되어, 글리콜, 올리고에스테르 및 넓은 분자량 분포를 갖는 아미노-폴리에스테르 쇠의 복잡한 혼합물을 유도한다.

발명의 내용

[0007] 본 발명의 제1 측면에 따라, 하기 단계를 포함하는, 아미노-관능성 폴리에스테르를 제조하는 방법이 제공된다:

[0008] 적어도 1종의 락톤 단량체, 촉매, 및 적어도 1개의 1급 아민기 및 적어도 1개의 2급 아민기를 갖는 폴리아민을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및

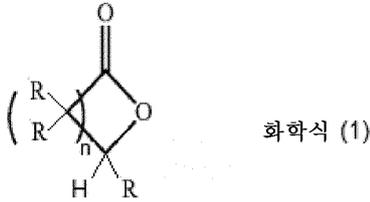
[0009] 상기 혼합물을 개환 중합 조건에 적용하는 단계.

[0010] 여기서 폴리아민은 개환 중합 반응에서 개시제로서 작용한다. 상이한 반응성의 2개의 아민기를 보유하는 폴리아민에 의해, 개시제는 폴리에스테르 구조 내로 혼입되어, 그의 잔기가 2급 아민기를 보유하도록 한다. 개환 중합 메카니즘의 결과로서, 본 발명에 따라 수득된 폴리에스테르는 추가로 적어도 1개의 종결 히드록실기를 갖

는 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명의 한 실시양태에서, 반응성 혼합물은, 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 80 내지 100 wt.%의 상기 적어도 1종의 락톤 단량체; 및 0 내지 20 wt.%의 에폭시드 화합물; 시클릭 카르보네이트; 글리콜리드; 및 락티드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 공단량체를 포함한다.

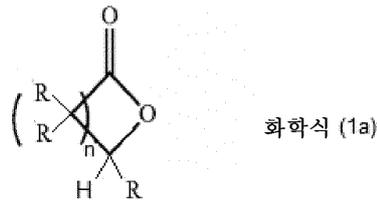
[0012] 이러한 공단량체의 존재 또는 부재와 상관없이, 상기 반응성 혼합물이 화학식 (1)에 따른 적어도 1종의 락톤 단량체를 포함하는 것이 바람직하다:



[0013] 여기서: $n \geq 1$ 이고;

[0015] 각각의 R은 독립적으로 수소, C1-C6 알킬, C3-C8 시클로알킬, C1-C6 알콕시 및 C6 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단 적어도 n개의 R이 수소이다.

[0016] 보다 구체적으로, 반응 혼합물은 화학식 (1a)에 따른 적어도 1종의 락톤 단량체를 포함하여야 한다:



[0017] 여기서: n은 1 내지 4의 정수이고;

[0019] 각각의 R은 독립적으로 수소 및 C1-C6 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단 적어도 n+2개의 R이 수소이다.

[0020] 언급된 폴리아민 개시제는 지방족, 시클로지방족, 방향족 및 / 또는 헤테로시클릭일 수 있다. 그러나 지방족 및 / 또는 시클로지방족 폴리아민이 바람직한 것으로서 언급될 수 있다. 또한 적어도 2개의 1급 아민 기 및 적어도 1개의 2급 아민 기를 함유하는 폴리아민이 바람직하다. 예를 들어, 매우 적합한 폴리아민 개시제는 적어도 2개의 1급 아민 기 및 적어도 1개의 2급 아민 기를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 개환 중합 촉매는 전형적으로, 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 5 wt.%의 양으로, 바람직하게는 0.1 내지 2.0 wt.%의 양으로 제공된다. 바람직한 실시양태에서, 제공된 촉매는 주석 (Sn) 무함유이거나 또는 심지어 금속-무함유이고: 예를 들어, 1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데스-5-엔 (TBD) 및 / 또는 1,8-디아자비시클로-(5,4,0)-운데센-7 (DBU)의 사용이 효과적인 것으로 입증된 바 있다.

[0022] 본 발명의 제2 측면에 따라, 본원 상기에 및 첨부된 청구범위에 정의된 방법에 의해 수득된 아미노-관능성 폴리에스테르로서, 바람직하게는 하기 중 적어도 하나를 특징으로 하는 폴리에스테르가 제공된다:

[0023] i) 300 내지 5000 g/mol, 바람직하게는 500 내지 4000 g/mol의 중량 평균 분자량 (Mw);

[0024] ii) 2.5 미만, 바람직하게는 2.3 미만의 다분산 지수;

[0025] iii) 20 내지 350 mg KOH/g, 바람직하게는 25 내지 250 mg KOH/g의 아민가 (NHv); 및

[0026] iv) 40 내지 500 mg KOH/g, 바람직하게는 50 내지 400 mg KOH/g의 총 히드록실 및 아민 가 (OHv+NHv).

[0027] 본 발명의 제3 측면에 따라, 본원 상기에 및 첨부된 청구범위에 정의된 바와 같은 아미노-관능성 폴리에스테르; 및 에폭시 기; 이소시아네이트 기; 및 시클릭 카르보네이트 기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 2개의 관능기 (F)를 갖는 적어도 1종의 다관능성 화합물 (H)을 포함하는 경화성 코팅, 접착제 또는 실란트 조성물이 제공된다.

- [0028] 정의
- [0029] 본원에 사용된 단수 형태는, 문맥이 달리 명백하게 지시하지 않는 한, 복수 지시대상을 포함한다.
- [0030] 본원에 사용된 용어 "포함하는", "포함한다" 및 "포함된"은 "수반하는", "수반한다", "함유하는" 또는 "함유한다"와 동의어이며, 포괄적이거나 또는 개방형이고, 추가의, 언급되지 않은 구성원, 요소 또는 방법 단계를 제외시키지 않는다.
- [0031] 양, 농도, 치수 및 다른 파라미터가 범위, 바람직한 범위, 상한치 값, 하한치 값 또는 바람직한 상한 및 한계 값의 형태로 표현되는 경우에, 임의의 상한치 또는 바람직한 값을 임의의 하한치 또는 바람직한 값과 조합함으로써 얻을 수 있는 임의의 범위는, 얻어진 범위가 문맥에 명백하게 언급되는지의 여부에 상관없이, 이 또한 구체적으로 개시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0032] 용어 "바람직한", "바람직하게는", "적절하게는", "특히" 및 "특별히"는 특정 상황 하에 특정한 이익을 제공할 수 있는 본 개시내용의 실시양태를 지칭하기 위해 본원에서 빈번하게 사용된다. 그러나, 하나 이상의 선호되거나 또는 바람직한 실시양태의 언급이 다른 실시양태가 유용하지 않다는 것을 암시하지는 않으며, 이러한 다른 실시양태를 본 개시내용의 범주로부터 제외하도록 의도되지 않는다.
- [0033] 본문에서 주어진 분자량은, 달리 규정되지 않는 한, 중량 평균 분자량 (M_w)을 지칭한다. 모든 분자량 데이터는, 달리 규정되지 않는 한, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 얻어진 값을 지칭한다.
- [0034] 본원에 사용된 "다분산 지수"는 주어진 중합체 샘플에서의 분자 질량 분포의 척도를 지칭한다. 다분산 지수는 중량 평균 분자량 (M_w)을 수 평균 분자량 (M_n)으로 나누어 계산된다.
- [0035] 달리 언급되지 않는 한, 본원에 주어진 OH가는 문헌 [Deutsche (DGF) Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen (Gesamtinhaltsverzeichnis 2016) C-V 17b (53)]에 따라 얻어졌다.
- [0036] 달리 언급되지 않는 한, 주어진 아민가는 - ASTM D2572-91에 따라 - 0.1 N 염산을 사용한 적정에 의해 얻어지며, 그 후에 mg KOH/g으로 다시 계산되었다.
- [0037] 아미노-관능성 폴리에스테르와 관련하여, 총 히드록실 및 아민 가 ($OH_v + NH_v$)는, 구체적으로 히드록실 및 아민기를 과량의 아세트산 무수물과 반응시키고, 생성된 유리 아세트산기를 KOH로 역적정하여 1그램의 샘플 중 히드록시 및 아민기의 총 밀리몰 양을 산출하는 확립된 방식으로 측정되었다. 아민가 자체는 - ASTM D2572-91에 따라 - 0.1 N 염산을 사용한 적정에 의해 산출되며, 그 후에 mg KOH/g으로 다시 계산되었다. 히드록실가는 결정된 아민가 및 결정된 총 아민 및 히드록실가에 기초하여 계산되었다.
- [0038] 본원에 사용된 실온은 23°C 플러스 또는 마이너스 2°C이다.
- [0039] 본원에 사용된 용어 "당량 (eq.)"은, 화학 표기법에서의 관례대로, 반응에 존재하는 반응성 기의 상대적인 개수에 관한 것이고; 용어 "밀리당량" (meq)은 화학 당량의 천분의 1 (10^{-3})이다.
- [0040] 본원에 사용된 용어 "당량 중량"은 분자량을 관련된 관능기의 개수로 나눈 것을 지칭한다. 이에 따라, "에폭시당량 중량" (EEW)은 1 당량의 에폭시를 함유하는 그램 단위의 수치 중량을 의미한다.
- [0041] 본원에 사용된 용어 "방향족 기"는 단핵 또는 다핵 방향족 탄화수소기를 의미한다.
- [0042] 본원에 사용된 "알킬 기"는 알칸의 라디칼인 1가기를 지칭하며, 치환 또는 비치환될 수 있는, 직쇄 및 분지형 유기기를 포함한다. 용어 "알킬렌 기"는 알칸의 라디칼인 2가기를 지칭하며, 치환 또는 비치환될 수 있는, 선형 및 분지형 유기기를 포함한다.
- [0043] 특히, 본원에 사용된 " C_1 - C_6 알킬" 기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기를 지칭한다. 알킬기의 예는 메틸; 에틸; 프로필; 이소프로필; n-부틸; 이소부틸; sec-부틸; tert-부틸; n-펜틸; 및 n-헥실을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 본 발명에서, 이러한 알킬기는 비치환될 수 있거나 또는 1개 이상의 치환기 예컨대 할로, 니트로, 시아노, 아미도, 아미노, 술폰닐, 술폰닐, 술폰닐, 술폰시, 우레아, 티오우레아, 술폰모일, 술폰미드 및 히드록시로 치환될 수 있다. 상기 열거된 예시적인 탄화수소 라디칼의 할로겐화된 유도체가 특히 적합한 치환된 알킬기의 예로서 언급될 수 있다. 그러나, 일반적으로, 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 비치환된 알킬기 (C_1 - C_6 알킬) - 예를 들어 1 내지 4개의 탄소 원자 (C_1 - C_4 알킬), 또는 1 또는 2개의 탄소 원자 (C_1 -

C₂ 알킬)를 함유하는 비치환된 알킬 기 -가 바람직한 것으로서 언급될 것이다.

- [0044] 본원에 사용된 "C1-C6 알콕시"는 산소 원자에 부착된, 상기 정의된 바와 같은 C1-C6 알킬 기를 지칭한다. 그의 예는 메톡시, 에톡시, 프로필옥시, 이소프로필옥시, 부틸옥시, 이소부틸옥시, 2급 부틸옥시, 3급 부틸옥시, 펜틸옥시 또는 헥실옥시 기를 포함한다.
- [0045] 본원에 사용된 "C3-C8 시클로알킬"은 3-8개의 탄소 원자를 갖는 포화 시클릭 탄화수소를 지칭한다. 그의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸 또는 시클로헥실을 포함한다.
- [0046] 본원에 사용된 용어 "아릴 기"는 탄소 및 수소 원자를 포함하는 모노시클릭 또는 폴리시클릭-방향족 라디칼을 의미한다. 본원에서 아릴 기는 비치환될 수 있거나 또는 1 또는 2개의 C1-C6 알킬 기로 치환될 수 있다. 특히, 본원에서, 용어 "C6 아릴"은, 고리가 6개의 탄소 원자를 포함하는 것인 모노시클릭 고리를 의미한다.
- [0047] 본원에 사용된 "락톤" 또는 "락톤 고리"는 공칭적으로 동일한 분자 내 알콜 기와 카르복실산 기의 축합 생성물로 간주될 수 있는 시클릭 에스테르를 지칭한다. 접두어는 고리 크기를 나타낼 수 있다: 베타-락톤 (4-원), 감마-락톤 (5-원), 델타-락톤 (6-원 고리). 관련 기술분야에 공지된 바와 같이, 락톤은 피아세트산과 시클릭 케톤의 반응에 의해 제조될 수 있으며: 특히 문헌 [Starcher et al. Journal of the American Chemical Society, 80, 4079 (1958)]의 개시내용이 이와 관련하여 유익할 수 있다. 추가로, 본 발명에서 단량체로 공급되며 단량체로서 사용되는 락톤은 적어도 98%, 바람직하게는 99%의 순도를 가져야 하고: 상기 락톤 단량체가 불순물을 본질적으로 함유하지 않고 물을 본질적으로 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0048] 본원에 사용된 "락티드" (CAS 4511-42-6 및 95-96-5)는 2개의 락트산 분자의 탈수-축합에 의해 수득된 시클릭 디에스테르를 지칭한다. 이러한 디에스테르는 3종의 광학 이성질체로서 존재한다는 것이 주지된다: 2개의 L-락트산 분자로부터 형성된 L-락티드; 2개의 D-락트산 분자로부터 형성된 D-락티드; 및 L-락트산 및 D-락트산으로부터 형성된 메소-락티드. 적용가능한 경우에, 폴리에스테르 공중합체의 락토일 단위는 1, 2 또는 3종의 상기 이성질체로부터 유래될 수 있다.
- [0049] 본원에 사용된 중합 조건은 적어도 1종의 단량체가 중합체를 형성하도록 하는 조건, 예컨대 온도, 압력, 분위기, 중합 혼합물에 사용된 출발 구성요소의 비, 반응 시간, 또는 중합 혼합물의 외부 자극이다. 중합 공정은 벌크로, 또는 용액으로, 또는 다른 통상적인 중합 방식으로 수행될 수 있다. 공정은 중합 메카니즘에 적절한 임의의 반응 조건에서 작업된다.
- [0050] 본원에 사용된 용어 "개환" 및 "개환 반응"은 시클릭 단량체의 그의 비-시클릭 형태로의 전환을 지칭한다. 추가로, 본원에 사용된 용어 "개환 중합"은 복수의 개환된 시클릭 단량체의 쇄의 형성을 지칭한다. 특히 본원에서, 개환 중합이라는 용어는 i) 1종의 락톤 화합물의 "개환 단독중합"; 및 ii) 2종 이상의 상이한 락톤 화합물의 "개환 공중합" 둘 다를 포괄하도록 의도된다.
- [0051] 본원에 사용된 "폴리올"은 2개 이상의 히드록실 기를 포함하는 임의의 화합물을 지칭한다. 따라서, 상기 용어는 디올, 트리올 및 4개 이상의 -OH 기를 함유하는 화합물을 포괄한다.
- [0052] 용어 "에폭시드 화합물"은 모노에폭시드 화합물 및 폴리에폭시드 화합물을 나타내고: 이는 에폭시드 관능성 예비중합체를 포괄하도록 의도된다. 따라서, 용어 "폴리에폭시드 화합물"은 적어도 2개의 에폭시 기를 갖는 에폭시드 화합물을 나타내도록 의도된다. 추가로, 용어 "디에폭시드 화합물"은 이에 따라 2개의 에폭시 기를 갖는 에폭시드 화합물을 나타내도록 의도된다.
- [0053] 본원에 사용된 "폴리이소시아네이트"는 적어도 2개의 -N=C=O 관능기, 예를 들어 2 내지 5개 또는 2 내지 4개의 -N=C=O 관능기를 포함하는 화합물을 의미한다. 적합한 폴리이소시아네이트는 지방족, 시클로지방족, 방향족 및 헤테로시클릭 이소시아네이트, 그의 이량체 및 삼량체, 및 그의 혼합물을 포함한다.
- [0054] 지방족 및 시클로지방족 폴리이소시아네이트는 직쇄로 연결되거나 또는 고리화된 6 내지 100개의 탄소 원자를 포함할 수 있으며, 이는 적어도 2개의 이소시아네이트 반응성 기를 갖는다. 적합한 지방족 이소시아네이트의 예는 직쇄 이소시아네이트 예컨대 에틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 노나메틸렌 디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트리이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌 트리이소시아네이트, 비스(이소시아네이트에틸)-카르보네이트 및 비스(이소시아네이트에틸) 에테르를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 예시적인 시클로지방족 폴리이소시아네이트는 디시클로헥실메탄 4,4'-디이소시아네이트 (H₁₂MDI), 1-이소시아네이트메틸-3-이소시아네이트-1,5,5-트리메틸-시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 시클로헥

산 1,4-디소시아네이트, 수소화된 크실릴렌 디소시아네이트 (H₆XDI), 1-메틸-2,4-디소시아네이트-시클로헥산, m- 또는 p-테트라메틸크실렌 디소시아네이트 (m-TMXDI, p-TMXDI) 및 이량체 지방산 디소시아네이트를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

[0055] 본원에서 용어 "방향족 폴리소시아네이트"는, 이소시아네이트 기가 단핵 또는 다핵 방향족 탄화수소 기의 고리(들)에 직접 부착된 것인 유기 이소시아네이트를 기재하기 위해 사용된다. 궁극적으로, 단핵 또는 다핵 방향족 탄화수소 기는, 단일 고리일 수 있거나 또는 다수의 축합된 (융합된) 또는 공유 연결된 고리를 포함할 수 있는, 공액 이중 결합의 본질적으로 평면상의 시클릭 탄화수소 모이어티를 의미한다. 방향족이라는 용어는 또한 알킬아릴도 포함한다. 전형적으로, 탄화수소 (주)쇄는 하나의 사이클에 5, 6, 7 또는 8개의 주쇄 원자를 포함한다. 이러한 평면상의 시클릭 탄화수소 모이어티의 예는 시클로펜타디에닐, 페닐, 나프탈레닐-, [10]아놀레닐- (1,3,5,7,9-시클로데카펜타에닐-), [12]아놀레닐-, [8]아놀레닐-, 페닐렌 (페리나프렌), 1,9-디히드로피렌, 크리센 (1,2-벤조페난트렌)을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 알킬아릴 모이어티의 예는 벤질, 페네틸, 1-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-페닐프로필, 1-나프틸프로필, 2-나프틸프로필, 3-나프틸프로필 및 3-나프틸부틸이다.

[0056] 예시적인 방향족 폴리소시아네이트는 이성질체적으로 순수한 형태의 또는 여러 이성질체의 혼합물로서의 톨루엔 디소시아네이트 (TDI)의 모든 이성질체; 나프탈렌 1,5-디소시아네이트; 디페닐메탄 4,4'-디소시아네이트 (MDI); 디페닐메탄 2,4'-디소시아네이트 및 디페닐메탄 4,4'-디소시아네이트의 2,4' 이성질체와의 혼합물 또는 그의 보다 고관능가의 올리고머와의 혼합물 (소위 조 MDI); 크실릴렌 디소시아네이트 (XDI); 디페닐-디메틸메탄 4,4'-디소시아네이트; 디- 및 테트라알킬-디페닐메탄 디소시아네이트; 디벤질 4,4'-디소시아네이트; 페닐렌 1,3-디소시아네이트; 및 페닐렌 1,4-디소시아네이트를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

[0057] 용어 "폴리소시아네이트"는 이소시아네이트 관능성 올리고머를 제공하기 위한 상기 언급된 지방족, 시클로지방족, 방향족 및 헤테로시클릭 이소시아네이트와 폴리올의 부분 반응에 의해 형성된 예비중합체를 포괄하도록 의도된다는 것이 주지되며, 상기 올리고머는 단독으로 또는 유리 이소시아네이트(들)와 조합되어 사용될 수 있다.

[0058] 완전성을 위해: a) 1급 아민 기는 "-NH₂" (R-H) 유형의 원자단이고; b) 2급 아민 기는 "-NHR" 유형의 원자단이고; c) 3급 아민 기는 "-NR₂" 유형의 원자단이다. 아미노-관능성 중합체는 적어도 1개의 아민 기를 보유하는 중합체를 의미한다.

[0059] 본원에 사용된 용어 "축매량"은 반응물에 대한 축매의 화학량론적 양 미만을 의미한다.

[0060] 본원에서 용어 "본질적으로 함유하지 않는"이란 적용가능한 기, 화합물, 혼합물 또는 구성요소가, 정의된 조성물의 중량을 기준으로 하여, 0.1 wt.% 미만을 구성하는 것을 의미하도록 의도된다.

도면의 간단한 설명

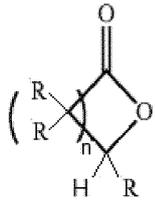
[0061] 본원에 첨부된 도 1은 본 발명의 한 실시양태에 따라 제조된 폴리에스테르의 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 분석으로부터 얻어진 크로마토그램이다.

본원에 첨부된 도 2는 US 20100179282A1 (에보닉 데구사)의 개시내용에 따라 제조된 폴리에스테르의 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 분석으로부터 얻어진 비교 크로마토그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

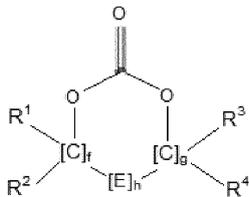
[0062] 본원에서 상기 기재된 바와 같이, 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 아미노-관능성 폴리에스테르를 제조하는 방법을 제공한다: 적어도 1종의 락톤 단량체, 축매, 및 적어도 1개의 1급 아민 기 및 적어도 1개의 2급 아민 기를 갖는 폴리아민을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및 상기 혼합물을 개환 중합 조건에 적용하는 단계.

[0063] 화합물이 축매의 존재 하에 개환 중합을 겪을 수 있는 한, 본 발명에서 단량체로서 사용될 수 있는 락톤 화합물을 제한하려는 특별한 의도는 없다. 그러나, 일반적으로, 적합한 락톤 단량체는 본원의 하기 화학식 (1)에 따른 것일 것이다:



화학식 (1)

- [0064]
- [0065] 여기서: $n \geq 1$ 이고;
- [0066] 각각의 R은 독립적으로 수소, C1-C6 알킬, C3-C8 시클로알킬, C1-C6 알콕시 및 C6 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단 적어도 n개의 R이 수소이다.
- [0067] 화학식 (1)에 따른 바람직한 락톤 단량체는 하기 제한을 특징으로 한다: n은 1 내지 4의 정수이고; 각각의 R은 독립적으로 수소 및 C1-C6 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단 적어도 n+2개의 R이 수소이다.
- [0068] 단독으로 또는 조합되어 사용될 수 있는 예시적인 락톤 단량체로서, β -프로피오락톤; β -부티로락톤; β -발레로락톤; γ -부티로락톤; γ -발레로락톤; δ -발레로락톤; 모노메틸- δ -발레로락톤; 모노에틸- δ -발레로락톤; 모노헥실- δ -발레로락톤; ϵ -카프로락톤; 모노메틸- ϵ -카프로락톤; 모노에틸- ϵ -카프로락톤; 모노헥실- ϵ -카프로락톤; 디메틸- ϵ -카프로락톤; 디-n-프로필- ϵ -카프로락톤; 디-n-헥실- ϵ -카프로락톤; 트리메틸- ϵ -카프로락톤; 트리에틸- ϵ -카프로락톤; 피발로락톤; 및 5-메틸옥세판-2-온이 언급될 수 있다.
- [0069] 상기 언급된 락톤 이외에도, 추가의 공단량체가, 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 20 wt.% 이하의 양으로 중합 혼합물에 포함될 수 있다. 존재하는 경우에, 상기 공단량체는 바람직하게는 에폭시드 화합물, 에컨대 글리시딜 에테르, 디엔 및 폴리엔의 모노에폭시드, 글리시딜 에스테르 및 알킬렌 옥시드; 시클릭 카르보네이트; 글리콜리드; 락티드; 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되어야 한다.
- [0070] 공단량체로서 사용될 수 있는 적합한 에폭시드 화합물의 비제한적 예는 에틸렌 옥시드; 프로필렌 옥시드; 부틸렌 옥시드; 3,4-에폭시-1-펜텐; 스티렌 옥시드; 비닐 글리시딜 에테르; 이소프로페닐 글리시딜 에테르; 부타디엔 모노옥시드; 및 페닐 글리시딜 에테르를 포함한다. 에틸렌 옥시드 및 / 또는 프로필렌 옥시드가 바람직한 것으로서 언급될 수 있다.
- [0071] 적합한 시클릭 카르보네이트의 비제한적 예는 하기에 의해 나타내어진 것들을 포함한다:



- [0072]
- [0073] 여기서: f 및 g는 1 내지 3의 정수이고;
- [0074] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 독립적으로 각각의 탄소 단위에 대해 (즉, 각각의 (C)_f 및 (C)_g 단위에 대해) 수소, C1-C6 알킬, C6-아릴 또는 -OC₆H₅로부터 선택되고;
- [0075] h는 0 또는 1이고;
- [0076] E는 -O-이다.
- [0077] 적합한 시클릭 카르보네이트 공단량체의 구체적 예로서, 트리메틸렌 카르보네이트 (TMC); 테트라메틸렌 카르보네이트 (TEMC); 펜타메틸렌 카르보네이트 (PMC); 및 1,2-프로판디올 카르보네이트가 언급될 수 있다.
- [0078] 본 발명의 개환 중합은, 개시제로서, 적어도 1개, 바람직하게는 적어도 2개의 1급 아민 기; 및 적어도 1개의 2급 아민 기를 갖는 폴리아민의 사용을 수반한다. 원칙적으로, 상이한 반응성의 이러한 아민 기를 보유한다는 상기 조건을 충족시키는 모든 폴리아민이 적합하다. 폴리아민 개시제는 지방족, 시클로지방족, 방향족 및 / 또는 헤테로시클릭일 수 있다. 그러나, 지방족 및 / 또는 시클로지방족 폴리아민이 바람직한 것으로서 언급될 수 있다.

- [0079] 본 발명을 제한하려는 의도 없이, 적어도 1개의 1급 아미노 기 및 적어도 1개의 2급 아미노 기를 함유하는 예시적인 폴리아민은 N-메틸에틸렌디아민; N-에틸에틸렌디아민; N-프로필에틸렌디아민; N-부틸에틸렌디아민; N-벤질에틸렌디아민; N-페닐에틸렌디아민; N-메틸프로필렌디아민; N-에틸프로필렌디아민; N-프로필프로필렌디아민; N-부틸프로필렌디아민; N-벤질프로필렌디아민; N-페닐프로필렌디아민; N-히드록시에틸에틸렌디아민; 디에틸렌트리아민; 트리에틸렌테트라민; 테트라에틸렌펜타민; 펜타에틸렌헥사민; 비스헥사메틸렌트리아민; N-시클로헥실프로필렌디아민; 및 N-[3-(트리데실옥시)프로필]-1,3-프로판디아민 (아도겐 583)을 포함한다.
- [0080] 여기서, 일반적인 경우 및 예시적인 폴리아민의 상기 언급된 목록과 관련한 경우 둘 다에서 지방족 및 / 또는 시클로지방족 폴리아민이 바람직한 것으로 언급된다.
- [0081] 방법에서의 락톤 단량체 대 개시제의 비율은 폴리에스테르 또는 그로부터 유래될 생성물에서 목적하는 특정한 특성에 따라 크게 달라질 수 있다. 명백하게 폴리에스테르가 실질적으로 연속 락톤 잔기를 갖는 생성물의 특성을 가져야 하는 경우에, 이론적으로 하나의 개시제 분자가 무한한 개수의 락톤 분자의 중합을 개시하는데 충분하다는 점을 고려하면, 개시제 대 락톤의 비율이 매우 작을 수 있다. 반대로 및 특히 사용된 개시제가 적어도 삼관능성인 경우 및 / 또는 폴리에스테르 생성물이 어느 정도 교호하는 락톤 잔기의 분포를 갖는 공액 구조인 것인 바람직한 경우에, 상대 비율은 거의 같을 수 있다.
- [0082] 상기 인지된, 락톤 단량체 대 상기 폴리아민 개시제의 몰비는 일반적으로 1:1 내지 500:1의 범위에 있을 것이고, 바람직하게는 2:1 내지 50:1의 범위에 있을 것이고, 보다 바람직하게는 2:1 내지 20:1의 범위에 있을 것이다.
- [0083] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명의 고리 중합 공정은 적합한 촉매의 존재 하에 수행된다. 개환 중합을 위한 적절한 이온성 또는 비이온성 촉매에 관한 유익한 참고문헌으로는 문헌 [Ring Opening Polymerization, Vol. 1, pages 461-521, K. J. Ivin and T. Saegusa (1984)]가 있다. 단독으로 또는 조합되어 사용될 수 있는 공지된 촉매는 아민 화합물 또는 그의 카르복실산과의 염, 예컨대 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 디부틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 올레일아민, 시클로헥실아민, 벤질아민, 디에틸아미노프로필아민, 크실릴렌디아민, 트리에틸렌디아민, 구아니딘, 디페닐구아니딘, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 모르폴린, N-메틸모르폴린, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데스-5-엔 (TBD) 및 1,8-디아자비시클로-(5,4,0)-운데센-7 (DBU); 주석 2-에틸헥사노에이트 (주석 옥타노에이트); 주석 디클로라이드 (SnCl₂); 포르피린 알루미늄 착물; (n-C₄H₉O)₄Al₂O₂Zn; 복합 금속 시안화물; 수성 디에틸아민 또는 디에틸카르복; 알루미늄 트리이소프로폭시드; 티타늄 테트라부톡시드; 지르코늄 테트라프로폭시드; 트리부틸주석 메톡시드; 테트라페닐주석; 산화납; 스테아르산아연; 비스무트 2-에틸헥사노에이트; 칼륨 알콜레이트; 플루오린화안티모니; 및 이트륨 또는 란타나이드 계열 희토류 금속 기재 촉매 (배위 촉매), 예컨대 미국 특허 번호 5,028,667에 기재된 것을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0084] 본원에서, 촉매가 금속 무함유인 것이 바람직하다. 특히, 그러나 본 발명을 제한하려는 의도 없이, 우수한 결과는 1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데스-5-엔 (TBD) 및 / 또는 1,8-디아자비시클로-(5,4,0)-운데센-7 (DBU)이 중합 촉매로서 이용된 경우에 얻어졌다.
- [0085] 화합물의 적절한 촉매량의 결정이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 용이하지만, 중합 촉매가, 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 5 wt.%, 예를 들어 0.1 내지 2.0 wt.%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.
- [0086] 개환 중합 반응은 실온에서 개시될 수 있다. 반응의 발열 성질이 반응물의 온도를 자연히 상승시킬 것이다. 하지만, 반응 온도는 50 내지 200°C 또는 60 내지 150°C의 범위에서 유지되어야 한다. 유지된 온도가 50°C 미만이라면, 반응 속도가 불리하게 느릴 수 있다. 다른 한편으로는, 유지된 온도가 200°C를 초과한다면, 중합체 분해 속도가 증가되고 저분자량 구성요소가 형성되며 심지어 기화될 수 있다.
- [0087] 관련 기술분야에 공지된 바와 같이, 중합 용기는 개환 중합 반응을 개시하기 전에 건조되고 불활성 기체 - 예컨대 질소 또는 아르곤 -으로 퍼징될 수 있다. 더욱이, 변색된 폴리에스테르 생성물의 형성을 배제하기 위해, 부분 진공 또는 불활성 분위기가 중합 동안 반응 용기에서 유지될 수 있고: 이러한 부분 진공을 초래함으로써 또는 반응 혼합물을 통해 질소 또는 아르곤을 통과시킴으로써, 반응 용기 내 산소의 존재가 불가능해지거나 또는 최소화될 수 있다.
- [0088] 중합은 용매 없이 용융물로 또는 용액으로 수행될 수 있지만, 어느 경우이든 용기에는 효과적인 교반기, 예컨대 기계적 교반기가 장착되어야 하고: 잘 교반하면 중합 반응이 완료되도록 유도할 수 있는 것으로 관찰된 바

있다.

- [0089] 본원에서, 중합 혼합물은 용매를 본질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하고: 완전성을 위해, 바람직한 것에 관한 상기 진술은 중합 혼합물이 물을 본질적으로 함유하지 않는 것을 포함한다. 그러나, 중합을 용액으로 수행하기로 선택한 경우에는, 적합한 용매는 25°C에서 적어도 1 wt.%, 바람직하게는 10 wt.% 초과와 아미노 관능성 폴리에스테르 생성물을 용해시킬 수 있는, 비-반응성의, 본질적으로 무수성의, 유기 액체이어야 한다. 또한 적합한 유기 용매로서, 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌; 지방족 탄화수소, 예컨대 헵탄 및 데칸; 지환족 탄화수소, 예컨대 시클로헥산 및 데칼린; 염소화된 탄화수소 예컨대 클로로포름 및 트리클로로에틸렌; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 및 메틸 부티레이트; 및 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란 (THF) 및 디옥산이 언급될 수 있다.
- [0090] 중합 반응의 진행은 핵 자기 공명 (NMR) 분광분석법에 의해 모니터링될 수 있으며, 여기서 반응 완료는 초기 락톤과 연관된 신호가 완전히 사라질 때 발생한 것으로 간주된다. 락톤 단량체에 따라, 반응 진행은 또한, 굴절률이 일정해지면 바로 반응이 완료된 것으로 간주될 수 있는 굴절률 측정; 및 락톤의 반응이 발열을 촉진하므로, 상기 락톤의 완전한 소모는 혼합물의 냉각과 일치한다는 것을 고려한 열 분석에 의해 모니터링될 수 있는 것으로 고려된다. 어느 경우이든, 중합 반응 시간은 전형적으로 0.1 내지 10시간, 예를 들어 0.5 내지 5시간일 것이다. 적용가능하고 바람직하다면, 임의의 미반응 단량체를 제거하기 위해 진공이 승온 - 예컨대 120°C 내지 160°C에서 적용될 수 있다.
- [0091] 이것이 그의 후속 적용에 결정적이지는 않지만, 반응 생성물 (이하, AF-PES로 표시됨)은 관련 기술분야에 공지된 방법을 사용하여 분리 및 정제될 수 있으며: 이와 관련하여 추출, 증발, 증류 및 크로마토그래피가 언급될 수 있다. (임의적으로 정제된) 반응 생성물 (AF-PES)이 제조되고 나서 저장되도록 의도된 경우에, 폴리에스테르는 기밀 및 수밀 실링된 용기에 들어있어야 한다.
- [0092] 상기 방법에 따라 수득된 폴리에스테르는 적어도 1개의 중결 히드록실 기를 갖는 것을 특징으로 한다. 개시제는 폴리에스테르 구조 내로 혼입되며, 이에 따라 이러한 폴리에스테르는 추가로 2급 아민 기를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0093] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 유래된 아미노-관능성 폴리에스테르 (AF-PES)는 하기 중 적어도 하나를 특징으로 한다:
- [0094] i) 300 내지 5000 g/mol, 바람직하게는 500 내지 4000 g/mol의 중량 평균 분자량;
- [0095] ii) 2.5 미만, 바람직하게는 2.3 미만의 다분산 지수;
- [0096] iii) 20 내지 350 mg KOH/g, 바람직하게는 25 내지 250 mg KOH/g의 아민가 (NHv); 및
- [0097] iv) 40 내지 500 mg KOH/g, 바람직하게는 50 내지 400 mg KOH/g의 총 히드록실 및 아민 가 (또는 알칼리가, OHv+NHv).
- [0098] 완전성을 위해, 이들 제한은 상호 배타적이지 아니며, 따라서 이들 특징화 중 1, 2, 3 또는 4가지가 적용가능할 수 있다는 것이 유지된다.
- [0099] 코팅, 실란트 및 접착제 조성물
- [0100] 본 발명의 방법을 사용하여 수득된 아미노-관능성 폴리에스테르 (AF-PES)는 경화성 코팅, 접착제 또는 실란트 조성물의 반응성 구성요소로서 이용될 수 있다. 이러한 조성물의 추가의 반응물(들)은 일반적으로 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 2개의 관능기 (F)를 갖는 1종 이상의 다관능성 화합물 (H)일 것이다: (i) 활성화된 불포화 기, 예컨대 (메트)아크릴로일 기; (ii) 활성화된 메틸렌 기, 예컨대 아세토아세테이트 및 말로네이트 기; (iii) 에폭시 기; (iv) 이소시아네이트 기; (v) 방향족 활성화된 알데히드 기; (vi) 시클릭 카르보네이트 기; 및 (vii) 산, 무수물 및 에스테르 기, 예컨대 옥살레이트 에스테르. 관능기 (F)가 블로킹되어 있지만, 특정한 물리화학적 조건 하에 활성화가능한 것인 잠재성 화합물이 또한 코팅, 접착제 또는 실란트 조성물을 위한 적합한 추가의 반응물로서 고려된다.
- [0101] (활성화된) 화합물 (H)에 의해 보유되는 관능기 (F)의 개수에는 특별한 제한이 없고: 예를 들어, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10개의 관능기를 갖는 화합물이 사용될 수 있다. 더욱이, 반응물 화합물 (H)은 저분자량 물질 - 즉, 그의 분자량이 500 g/mol 미만이거나 - 또는 500 g/mol 초과와 수 평균 분자량 (Mn)을 갖는 올리고머성 또는 중합체성 물질일 수 있다. 또한, 당연히, 화합물 (H)의 혼합물도 사용될 수 있다.

- [0102] 코팅, 접착제 또는 실란트 조성물의 한 실시양태에서, 적어도 2개의 관능기를 갖는 반응물 화합물 (H)은 폴리에폭시드 화합물; 시클릭 카르보네이트; 및 폴리이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 구체적으로, 적어도 2개의 관능기를 갖는 반응물 화합물 (H)은 폴리에폭시드 화합물; 및 시클릭 카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0103] 적합한 폴리에폭시드 화합물은 액체, 고체 또는 용매 중 용액일 수 있다. 추가로, 이러한 폴리에폭시드 화합물은 100 내지 700 g/eq, 예를 들어 120 내지 320 g/eq의 에폭시 당량 중량을 가져야 한다. 또한 일반적으로, 500 미만 또는 심지어 400 미만의 에폭시 당량 중량을 갖는 디에폭시드 화합물이 바람직하다.
- [0104] 적합한 디글리시딜 에테르 화합물은 방향족, 지방족 또는 시클로지방족 성질을 가질 수 있으며, 이에 따라 2가 페놀 및 2가 알콜로부터 유래가능할 수 있다. 또한 이러한 디글리시딜 에테르의 유용한 부류는 지방족 및 시클로지방족 디올, 예컨대 1,2-에탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,12-도데칸디올, 시클로펜탄 디올 및 시클로헥산 디올의 디글리시딜 에테르; 비스페놀 A 기재 디글리시딜에테르; 비스페놀 F 디글리시딜 에테르; 디글리시딜 *o*-프탈레이트, 디글리시딜 이소프탈레이트 및 디글리시딜 테레프탈레이트; 폴리알킬렌글리콜 기재 디글리시딜 에테르, 특히 폴리프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르; 및 폴리카르보네이트디올 기재 글리시딜 에테르이다. 또한 언급될 수 있는 다른 적합한 디에폭시드는 이중 불포화 지방산 C1-C18 알킬 에스테르의 디에폭시드; 부타디엔 디에폭시드; 폴리부타디엔 디글리시딜 에테르; 비닐시클로헥센 디에폭시드; 및 리모넨 디에폭시드를 포함한다.
- [0105] 예시적인 폴리에폭시드 화합물은 글리세롤 폴리글리시딜 에테르; 트리메틸올프로판 폴리글리시딜 에테르; 펜타에리트리톨 폴리글리시딜 에테르; 디글리세롤 폴리글리시딜 에테르; 폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르; 및 소르비톨 폴리글리시딜 에테르를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0106] 본 발명을 제한하려는 의도 없이, 화합물 (H)로서 사용하기에 매우 바람직한 폴리에폭시드 화합물의 예는 비스페놀-A 에폭시 수지, 예컨대 DER™ 331 및 DER™ 383; 비스페놀-F 에폭시 수지, 예컨대 DER™ 354; 비스페놀-A/F 에폭시 수지 브랜드, 예컨대 DER™ 353; 지방족 글리시딜 에테르, 예컨대 DER™ 736; 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 예컨대 DER™ 732; 고체 비스페놀-A 에폭시 수지, 예컨대 DER™ 661 및 DER™ 664 UE; 비스페놀-A 고체 에폭시 수지의 용액, 예컨대 DER™ 671-X75; 에폭시 노볼락 수지, 예컨대 DEN™ 438; 브로민화된 에폭시 수지 예컨대 DER™ 542; 피마자 오일 트리글리시딜 에테르, 예컨대 에리시스(ERISYS)™ GE-35H; 폴리글리세롤-3-폴리글리시딜 에테르, 예컨대 에리시스™ GE-38; 및 소르비톨 글리시딜 에테르, 예컨대 에리시스™ GE-60을 포함한다.
- [0107] 적합한 시클릭 카르보네이트 기-함유 단량체성 및 올리고머성 화합물의 예로서, 히드록실-관능성 시클로카르보네이트를 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 제조된 화합물; 및 에폭시 기-함유 단량체 또는 올리고머에 CO₂를 첨가함으로써 제조된 화합물이 언급될 수 있다. 하기 인용문헌의 개시내용이 적합한 시클릭 카르보네이트 관능성 화합물을 개시함에 있어 유용할 수 있다: 미국 특허 번호 3,535,342; 미국 특허 번호 4,835,289; 미국 특허 번호 4,892,954; 영국 특허 번호 GB-A-1,485,925; 및 EP-A-0 119 840.
- [0108] 경화성 조성물에 존재하는 화합물 (H)의 총량은 바람직하게는, 상기 관능성 폴리에스테르 (AF-PES)의 아민 기 대 관능기 (F)의 몰비가 1:10 내지 10:1, 예를 들어 5:1 내지 1:5의 범위에 있고, 바람직하게는 1:2 내지 2:1의 범위에 있도록 선택된다. 예를 들어, 상기 관능성 폴리에스테르 (AF-PES)의 아민 기 대 경질화 화합물 (H) 내 에폭시 기 또는 시클릭 카르보네이트 기의 몰비는 1:2 내지 3:2 또는 2:3 내지 4:3일 수 있다.
- [0109] 조성의 대안적 표현으로, 화합물 (H)의 총량은 적합하게는, 아미노-관능성 폴리에스테르 (AF-PES) 및 화합물 (H)을 합한 총량을 기준으로 하여, 0.1 - 50 wt.%, 바람직하게는 0.5 내지 40 wt.%, 보다 바람직하게는 1 내지 30 wt.%이다.
- [0110] 관련 기술분야에서 표준적인 것처럼, 경화성 조성물은 첨가제 및 보조 성분을 포함할 수 있다. 적합한 첨가제 및 보조 성분은 촉매; 산화방지제; UV 흡수제/광 안정화제; 금속 탈활성화제; 대전방지제; 강화제; 충전제; 포강방지제; 추진제; 살생물제; 가소제; 윤활제; 유화제; 염료; 안료; 레올로지 작용제; 충격 개질제; 접착 조절제; 광학 증백제; 난연제; 점적방지제; 핵형성제; 습윤제; 증점제; 보호 콜로이드; 탈포제; 점착제; 용매; 반응성 희석제; 및 그의 혼합물을 포함한다. 조성물을 위한 적합한 통상적인 첨가제의 선택은 그의 특정한 의도된 용도에 좌우되며, 개개의 경우별로 통상의 기술자에 의해 결정될 수 있다.
- [0111] 본 발명의 특정 실시양태에서, 시클릭 아민 기와 화합물 (H)의 관능기 (F)의 반응을 촉매하기 위한 촉매가 요구되지 않을 것이며; 이는 전형적으로 관능기 (F)로서 시클릭 카르보네이트 기 또는 에폭시 기가 존재하는 경우일

수 있다. 그러나, 다른 경우, 바람직하게는 화합물 (H)이 상기 시클릭 카르보네이트 또는 에폭시 기와는 상이한 반응성 기 F를 갖는 경우에는, 촉매가 요구될 수 있고: 그러면 경질화를 위한 적합한 촉매는 반응성 관능기 (F)의 유형에 따라 공지된 방식으로 결정될 것이다. 촉매는, 바람직한 경우에, 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 10 wt.%, 바람직하게는 0.01 내지 5 wt.%의 양으로 사용된다.

[0112] 경화성 코팅, 접착제 또는 실란트 조성물은, 조성물의 중량을 기준으로 하여, 5 wt.% 미만의 물을 포함하여야 하고, 가장 바람직하게는 물을 본질적으로 함유하지 않는 무수 조성물이다. 이들 실시양태는 조성물이 유기 용매를 포함하거나 또는 유기 용매를 본질적으로 함유하지 않는 것을 배제하지 않는다.

[0113] 광범위하게, 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 모든 유기 용매가 용매로서 사용될 수 있지만, 상기 유기 용매가 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다: 에스테르; 케톤; 할로겐화된 탄화수소; 알칸; 알켄; 및 방향족 탄화수소. 예시적인 용매는 메틸렌 클로라이드, 트리클로로에틸렌, 톨루엔, 크실렌, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, 메틸 이소부틸 케톤, 메톡시부틸 아세테이트, 시클로헥산, 시클로헥사논, 디클로로벤젠, 디에틸 케톤, 디-이소부틸 케톤, 디옥산, 에틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 아세테이트, 2-에틸헥실 아세테이트, 글리콜 디아세테이트, 헵탄, 헥산, 이소부틸 아세테이트, 이소옥탄, 이소프로필 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 테트라히드로푸란 또는 테트라클로로에틸렌 또는 언급된 용매 중 2종 이상의 혼합물이다.

[0114] 방법 및 적용

[0115] 코팅, 실란트 또는 접착제 조성물을 형성하기 위해, 반응성 화합물을 결합제의 경질화를 유도하도록 하는 방식으로 함께 합치고 혼합한다. 보다 구체적으로, 아미노-관능성 폴리에스테르 (AF-PES) 및 화합물 (H)을 미리-결정된 양으로, 수동으로, 기계로, (공-)압출에 의해 또는 그의 양호하고 고도로 균질한 혼합을 보장할 수 있는 임의의 다른 수단에 의해 혼합할 수 있다.

[0116] 본 발명의 결합제 조성물의 경질화는 전형적으로 -10°C 내지 150°C, 바람직하게는 0°C 내지 100°C, 특히 10°C 내지 70°C 범위의 온도에서 발생한다. 적합한 온도는 특정한 화합물 (H) 및 목적하는 경질화 속도에 좌우되며, 필요에 따라 간단한 예비 시험을 사용하여, 개개의 경우별로 통상의 기술자에 의해 결정될 수 있다. 당연히, 5°C 내지 35°C 또는 20°C 내지 30°C의 온도에서의 경질화가, 혼합물을 통상적으로 혼한 주위 온도로부터 실질적으로 가열하거나 또는 냉각시킬 필요성을 배제하기 때문에 특히 유리하다. 그러나, 적용가능한 경우에, 아미노-관능성 폴리에스테르 (AF-PES) 및 화합물 (H)의 혼합물의 온도는 마이크로웨이브 인덕션을 포함한, 통상적인 수단을 사용하여 혼합 온도보다 높게 상승될 수 있다.

[0117] 본 발명에 따른 조성물은 특히 바니시; 잉크; 엘라스토머; 발포체; 섬유 및 / 또는 입자를 위한 결합제; 유리의 코팅; 광물 건축 재료, 예컨대 석회- 및 / 또는 시멘트-접합된 플라스터, 석고-함유 표면, 섬유 시멘트 건축 재료 및 콘크리트의 코팅; 목재 및 목질 재료, 예컨대 칩보드, 섬유 보드 및 종이의 코팅 및 실링; 금속성 표면의 코팅; 아스팔트- 및 역청-함유 포장의 코팅; 다양한 플라스틱 표면의 코팅 및 실링; 및 가죽 및 텍스타일의 코팅에서 유용성을 찾을 수 있다.

[0118] 본 발명의 조성물은 전기 건축 구성요소 예컨대 케이블, 광섬유, 커버 스트립 또는 플러그를 위한 유동성 실링 배합물로서 적합하다는 것이 또한 고려된다. 실란트는 이러한 구성요소를 물 및 다른 오염물의 유입에 대해, 열 노출, 온도 변동 및 열 충격에 대해, 및 기계적 손상에 대해 보호하는 기능을 할 수 있다.

[0119] 본 발명의 조성물이 짧은 시간에, 종종 실온에서 높은 결합 강도를 생성할 수 있다는 사실로 인해 - 특히 에폭시 또는 시클릭 카르보네이트 경질화제 (H)가 이용된 경우에 - 조성물은 동일하거나 상이한 재료의 서로와의 표면-대-표면 접합에 의해 복합 구조를 형성하는데 최적으로 사용된다. 본 발명의 조성물의 예시적인 접착제 적용으로서, 목재 및 목질 재료를 함께 결합시키는 것 및 금속성 재료, 예컨대 연강을 함께 결합시키는 것이 언급될 수 있다.

[0120] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 경화성 조성물은 플라스틱 및 중합체성 필름, 예컨대 폴리올레핀 필름, 폴리(메틸메타크릴레이트) 필름, 폴리카르보네이트 필름 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 (ABS) 필름을 접착시키기 위한 용매-무함유 또는 용매-함유 라미네이션 접착제로서 사용된다.

[0121] 각각의 상기 기재된 적용에서, 조성물은 통상적인 적용 방법 예컨대: 브러싱; 예를 들어, 조성물이 용매-무함유인 경우에는 4-적용 롤 장비 또는 용매-함유 조성물의 경우에는 2-적용 롤 장비를 사용하는 롤 코팅; 닥터-블레이드 적용; 프린팅 방법; 및 공기-원자화 분무, 공기-보조 분무, 무공기 분무 및 대용량 저압 분무를 비제한적으로 포함한 분무 방법에 의해 적용될 수 있다. 코팅 및 접착제 적용을 위해, 조성물은 10 내지 500 μm의 습

운 필름 두께로 적용되는 것이 권장된다. 상기 범위 내에서 보다 얇은 층의 적용이 보다 경제적이며, - 코팅 적용의 경우에 - 샌딩을 요구할 수 있는 두꺼운 경화된 영역의 감소된 가능성을 제공한다. 그러나, 불연속적인 경화된 필름의 형성을 피하기 위해 보다 얇은 코팅 또는 층을 적용할 때는 상당한 제어가 발휘되어야 한다.

[0122] 본 개시내용의 다양한 특색 및 실시양태가 하기 실시예에 기재되어 있으며, 이들은 제한하려는 것이 아닌 대표적인 것으로 의도된다.

[0123] 실시예

[0124] 하기 재료 및 약어가 실시예에서 이용된다:

[0125] TBD: 트리아자비시클로테센

[0126] Bax: 티씨아이 아메리카(TCI America)로부터 입수가 가능한, N-시클로헥실-1,3-프로판디아민.

[0127] CL: ε-카프로락톤.

[0128] VL: δ-발레로락톤.

[0129] TEPA: 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 입수가 가능한, 테트라에틸렌펜타민.

[0130] DETA: 디에틸렌트리아민.

[0131] BADGE: 토크리스 바이오사이언스(Tocris Bioscience)로부터 입수가 가능한, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르.

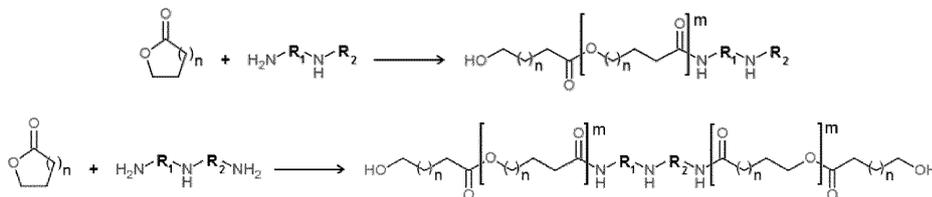
[0132] CC-BADGE: 탄산화된 (CO₂) 비스페놀 A 디글리시딜 에테르.

[0133] 에리시스 GE60: 씨브이씨 씨모셋 스페셜티스(CVC Thermoset Specialties)로부터 입수가 가능한, 소르비톨 글리시딜 에테르.

[0134] PEI: 시그마-알드리치로부터 입수가 가능한, 800 g/mol의 중량 평균 분자량 (Mw)을 갖는 폴리에틸렌아민.

[0135] ARMS: 제공받은 대로 연강.

[0136] 실시예 1: 아미노-관능화된 폴리에스테르 (NH-PES)의 합성



[0137]

[0138] 아미노-관능화된 폴리에스테르를 하기 일반적 절차를 사용하여 형성하였다:

[0139] i) 아민을 개방 비커에서 TBD (락톤 단량체의 총량을 기준으로 하여 1 wt.%)와 혼합하고, 기계적으로 5분 동안 교반하였다. 락톤을 칭량하여, 상이한 용기에서 혼합한 다음에, 이들을 아민-TBD의 혼합물에 첨가하였다.

[0140] ii) 반응의 화학량론에 있어서, 디아민의 관능가는 f=1로 간주되고, 폴리아민의 관능가는 f=2로 간주된다.

[0141] iii) 락톤의 첨가는, 반응 혼합물을 가온하는 발열을 촉진하였고 (~60°C); 잘 교반하면, 반응이 완료되어, 목적 하는 아미노-폴리에스테르를 유도하였다. 반응을 초기 락톤과 연관된 신호가 완전히 사라질 때까지 - 대략 2시간 후까지 - NMR에 의해 모니터링하였으며, 이는 혼합물의 냉각과 일치하였다.

[0142] 실시예 1A: 디아민을 사용한 NH-PES 2A:

[0143] N-시클로헥실-1,3-프로판디아민 (1.56 g) 및 TBD (114 mg)를 50 mL 플라스크에서 기계적 교반 하에 5분 동안 혼합하였다. ε-카프로락톤 (11.4 g)을 아민-TBD 혼합물에 첨가하고, 추가로 2시간 동안 - 1H-NMR에 의한 모니터링을 수반하여 - 교반함으로써 39 mg KOH/g의 아미노기를 갖는 NH-PES를 수득하였다.

[0144] 실시예 1B: 폴리아민을 사용한 NH-PES 2F:

[0145] TEPA (18 g) 및 TBD (823 mg, 락톤 단량체의 총량을 기준으로 하여 1 wt.%)를 250 mL 플라스크에서 기계적 교반 하에 5분 동안 혼합하였다. ε-카프로락톤 (43.8 g) 및 δ-발레로락톤 (38.5 g)의 혼합물을 아미노-TBD 혼

합물에 첨가하고, 2시간 동안 - 1H-NMR 모니터링 하에 - 교반하여 130 mg KOH/g의 아미노기를 갖는 NH-PES를 수득하였다.

[0146] 동일한 절차를 사용하여 제조된, 추가의 실시예가 하기 표 1에 상술되어 있다.

[0147] 표 1: NH-PES

| NH-PES | 락톤 (g) | | 아민 (g) | | | TBD (mg) | 락톤 : 아민 비 | NH-PES의 상태 | 아민가 (NHv, mg KOH/g) |
|--------|--------|------|--------|------|------|----------|-----------|------------|---------------------|
| | CL | VL | Bax | TEPA | DETA | | | | |
| 2A | 11.4 | | 1.56 | | | 114 | 10:1 | 고체 | 39 |
| 2B | 24.0 | | | 10.0 | | 240 | 4:1 | 유체 | 210 |
| 2C | | 20.0 | | 12.6 | | 200 | 3:1 | 유체 | 228 |
| 2D | | 20.0 | | 9.47 | | 200 | 4:1 | 유체 | 206 |
| 2E | 18.3 | 15.9 | | 15.0 | | 341 | 2.2:1 | 유체 | 274 |
| 2F | 43.8 | 38.5 | | 18.0 | | 823 | 4.4:1 | 유체 | 130 |
| 2G | 43.8 | 38.5 | | 9.0 | | 823 | 8.8:1 | 유체 | 72 |
| 2H | 100.0 | | | | 22.6 | 1000 | 4:1 | 점성 페이스트 | 136 |

[0148]

[0149] 실시예 2

[0150] 상기 언급된 아미노 관능화된 폴리에스테르 중 4종 (표 1: 2B, 2D, 2F, 2G)의 분자량을 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 분석하였다. 각각의 폴리에스테르의 분취물을 테트라히드로푸란 (THF) 중에 용해시키고, GPC 분석을 용매로서의 THF 및 보정을 위한 분석 표준물로서의 폴리(메틸메타크릴레이트) (PMMA)를 사용하여 수행하였다. 이러한 분석의 결과가 표 2에 제시되어 있다.

[0151] 표 2: GPC 분석

| NH-PES | 중량 평균 분자량 (Mw, g/mol) | 다분산 지수 |
|--------|-----------------------|--------|
| 2B | 627 | 1.77 |
| 2D | 336 | 1.04 |
| 2F | 1709 | 1.80 |
| 2G | 3125 | 2.16 |

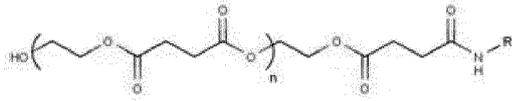
[0152]

[0153] 본원에 첨부된 도 1은 본 실시예에서 얻어진, 아미노-관능성 폴리에스테르 중 3종 (2B, 2F, 2G)의 크로마토그래피 분석의 결과를 그래프로 나타내며, 상기 그래프는 굴절률 (RI) 신호 강도 대 용리 시간 (분)을 도시한다.

[0154] 이들 표 및 그래프 결과는, 본 발명의 개환 중합이 균질한 분자량 분포를 갖는 아미노-폴리에스테르를 제조하기 위한 선택적이고 제어된 방법을 제공하며: 유의한 양의 저분자량 종이 반응 메카니즘의 부산물로서 생성되지 않는다는 것을 입증한다.

[0155] 비교 실시예 1

[0156] 폴리에스테르를 1종 이상의 디카르복실산과 1종 이상의 폴리올의 중축합에 의해 수득하였고: 산 및 폴리올은 하기 표 3에서 확인된다. 각각의 축합은 130°C 내지 220°C의 온도에서 불활성 기체 분위기 중에 수행하였다. 수득된 폴리에스테르를 이어서 확인된 폴리아민과 - 용매의 부재 하에 및 질소 분위기 하에 - 1 내지 8시간의 지속기간에 걸쳐 90°C 내지 130°C의 온도에서 반응시켰다. 가아민분해 반응의 생성물은 하기와 같이 도시될 수 있다:



[0157]

[0158]

표 3: 비교 폴리에스테르의 조성

| 비교 실시예 | 산 1 | 산 2 | 폴리올 | 아민 |
|--------|------|-------|------------|------|
| C1 | 세바스산 | 이소프탈산 | 디프로필렌 글리콜 | TEPA |
| C2 | 아디프산 | 이소프탈산 | 트리프로필렌 글리콜 | TEPA |
| C3 | 아디프산 | | 네오헨틸 글리콜 | TEPA |
| C4 | 아디프산 | | 디프로필렌 글리콜 | TEPA |

[0159]

[0160]

본원에 첨부된 도 2는 이들 가아민분해 생성물의 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 분석의 결과를 그래프로 나타내며, 이는 굴절률 (RI) 신호 강도 대 용리 시간 (분)을 제공한다. 가아민분해에 의해 수득된 모든 생성물은 상이한 분자량의 분자 집단이 분리되어 있는 불균질한 분자량 분포를 제시하였다는 것을 알 수 있다. 보다 구체적으로 - 면적 기준 대략 10%의 - 하나의 크고 잘 구분되는 피크가 모든 비교 실시예에서 검출되며, 이는 반응의 부산물로서 유리된 단량체성 글리콜 및 / 또는 올리고에스테르에 상응한다.

[0161]

이들 결과는, 폴리에스테르의 가아민분해가 아미노-폴리에스테르를 제조하기 위한 비-선택적이고 비제어된 방법임을 나타내며, 이러한 방법은 반응 메카니즘의 부산물로서 유의한 양의 저분자량 종을 갖는 생성물의 불균질한 분자량 분포를 유도한다고 진술된다. 이들 관찰은 비-반응된 저분자량 종 및 비-의도적 첨가 물질 (NIAS)의 이동 제한에 대한 엄격한 제어를 요구하는 적용에서 이러한 아미노-관능성 폴리에스테르를 사용하는 것의 결점을 나타낼 것이다.

[0162]

실시예 3: 접착제 제제의 접착 성능

[0163]

본원의 하기 표 4a에 제시된 바와 같이, 4종의 접착제 제제 (AF1-AF4)를 독립적으로 상기 정의된 아미노 관능화된 폴리에스테르 중 2종 (표 1: NH2B, NH2F)을 40 mol.% 폴리에틸렌이민 (MW 800)과, 이어서 에폭시 수지 경화 파트너 (BADGE; 에리시스 GE60)와 혼합함으로써 제조하였다. 혼합물을 1:1의 [에폭시 기] : [1급 및 2급 아미노 기]의 비로 제조하였고, 2시간 동안 100°C 또는 80°C에서 경화시켰다.

[0164]

표 4a: 접착제 제제

| 접착제 제제 | NH-PES의 정제 | NH-PES와 PEI (g) | BADGE (g) | 에리시스 GE 60 (g) |
|--------|------------|-----------------|-----------|----------------|
| AF-1 | 2B | 1.245 | 1.255 | |
| AF-2 | 2B | 1.285 | | 1.215 |
| AF-3 | 2F | 1.603 | 0.897 | |
| AF-4 | 2F | 1.639 | | 0.861 |

[0165]

[0166]

이들 접착제 제제를 활용하여, 랩 전단 시험을 DIN EN 1465에 따라, 하기 기관: ARMS-ARMS; 폴리카르보네이트, PC-PC; ABS-ABS; 및 너도밤나무 목재 - 너도밤나무 목재를 사용하여 수행하였다. 실온에서 수행된 시험의 결과가 본원의 하기 표 4b에 제시되어 있으며, 여기서: SF는 기관 파괴를 의미하고; AF는 접착제면 파괴를 의미하고; CF는 응집 파괴를 의미한다.

[0167] 표 4b: 랩 전단 강도

| 접착제 제제 | 경화 조건 | ARMS (MPa) | 폴리카르보네이트 (MPa) | ABS (MPa) | 너도밤나무 목재 (MPa) |
|--------|--|------------|----------------|-----------|----------------|
| AF-1 | ARMS, 폴리카르보네이트 및 너도밤나무 목재 기관의 경우에는 100°C, 2시간. ABS의 경우에는 80°C, 2시간. | 14.49 | 1.42 | 1.42 | 13.85 |
| | | AF | CF | AF | SF |
| AF-2 | | 3.87 | 4.67 | 1.05 | 6.22 |
| | | AF | SF | AF | CF |
| AF-3 | | 7.12 | 3.36 | 0.90 | 4.46 |
| | | AF | AF | AF | CF |
| AF-4 | | 3.40 | 1.69 | 0.85 | 1.92 |
| | | AF | CF | AF | CF |

[0168]

[0169] 실시예 4: 접착제 제제의 접착 성능

[0170] 본원의 하기 표 5a에 제시된 바와 같이, 2종의 접착제 제제 (AF5-AF6)를 독립적으로 상기 정의된 아미노 관능화된 폴리에스테르 중 2종 (표 1: NH2B, NH2F)을 40 mol.% 폴리에틸렌이민 (MW 800)과, 이어서 시클릭 카르보네이트 관능성 경화 파트너 (CC-BADGE)와 혼합함으로써 제조하였고: 상기 경화 파트너는 에폭시드 화합물에 CO₂를 첨가함으로써 수득하였다. 혼합물을 1:1의 [시클릭 카르보네이트 기] : [1급 및 2급 아미노 기]의 비로 제조하였고, 20시간 동안 130°C에서 경화시켰다.

[0171] 표 5a: 접착제 제제

| 접착제 제제 | NH-PES의 정제 | NH-PES와 PEI (g) | CC-BADGE (g) |
|--------|------------|-----------------|--------------|
| AF-5 | 2B | 1.114 | 1.386 |
| AF-6 | 2F | 1.478 | 1.022 |

[0172]

[0173] 이들 접착제 제제를 활용하여, 랩 전단 시험을 DIN EN 1465에 따라, 하기 기관: ARMS-ARMS; 및 너도밤나무 목재 - 너도밤나무 목재를 사용하여 수행하였다. 실온에서 수행된 시험의 결과가 본원의 하기 표 5b에 제시되어 있으며, 여기서: SF는 기관 파괴를 의미하고; AF는 접착제면 파괴를 의미하고; CF는 응집 파괴를 의미하고; NM은 측정되지 않음을 의미한다.

[0174] 표 5b: 랩 전단 강도

| 접착제 제제 | 경화 조건 | ARMS (MPa) | 너도밤나무 목재 (MPa) |
|--------|-------------|------------|----------------|
| AF-5 | 130°C, 20시간 | 1.36 | 2.56 |
| | | AF | CF |
| AF-6 | | 2.75 | NM |
| | | AF | |

[0175]