



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월14일
 (11) 등록번호 10-0814004
 (24) 등록일자 2008년03월10일

(51) Int. Cl.
C10G 73/38 (2006.01) *C09D 5/04* (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0026130
 (22) 출원일자 2007년03월16일
 심사청구일자 2007년03월16일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2004307817 A
 KR1019900005402 B1
 US5866675 A

(73) 특허권자
케이에스케미칼 주식회사
 울산 울주군 온산읍 화산리 344번지
 (72) 발명자
이준혁
 울산 중구 우정동 선경1차아파트 103동 1602호
임기갑
 울산 중구 우정동 199-10
유창준
 울산 남구 삼산동 아데라움 108동 2002호
 (74) 대리인
김수진, 윤의섭

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 퇴-손중태

(54) 수용성 아미이드 왁스의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수용성 현탁물이나 미세한 고상입자를 함유한 유체 내에서 점탄성조절제(Thixotropic Agent), 역할을 하는 수용성 아미이드왁스의 제조방법에 관한 것으로, 탄소수 2~8개의 일차 디아민과; 상대적으로 과잉의 다이머 카르복실산 또는 다이머 산과 탄소수 3~16개를 갖는 다른 디카르복실산 또는 탄소수 2~17개를 갖는 모노 카르복실산의 혼합물로서 폴리아미드를 합성하고, 염기로 중화하여 염을 형성시킴으로써 용제인 물에 폴리아미드가 분산 된 상태의 왁스를 제조하는 것을 특징으로 한다. 이렇게 제조 된 왁스는 도료의 흐름성조절(sagging control), 저장중 침강방지(anti-settling), 교반 조건에 따른 도료점도의 안정성 유지 그리고 도료내 안료등의 분산제로서의 효과가 있다. 본 발명의 아미이드 왁스는 기존에 광범위하게 사용되고 있는 무기계 점탄성 조절제와 비교하여 사용하기가 용이하며, 저장 시 온도에 따른 점도변화가 적고, 정치 시 흐름 방지 효과가 양호하다. 뿐만 아니라 내수성과 광택이 우수하며, 장기 저장 시 고상 입자가 침강하여 굳어지는 현상이 아주 적은 점탄성 조절제의 제조가 가능하다.

특허청구의 범위

청구항 1

탄소수 2~8개의 일차 디아민과; 상대적으로 과잉의 다이머 카르복실산과 탄소수 3~16개를 갖는 다른 디카르복실산 또는 탄소수 2~17개를 갖는 모노카르복실산의 혼합물로서 폴리아미드를 합성하고, 염기로 중화하여 염을 형성시킴으로써 용제인 물에 폴리아미드가 분산된 상태의 왁스를 제조하는 것을 특징으로 하는 수용성 아미드 왁스의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 일차 디아민은 m-크실리렌디아민, 에틸렌디아민 또는 4,4-디아미노-디페닐메탄인 것을 특징으로 하는 수용성 아미드 왁스의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 일차 디아민 대 전체 카르복실산의 당량비는 1.2~1.5인 것을 특징으로 하는 수용성 아미드 왁스의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 디카르복실산은 숙신산, 아디프산, 아젤라산 또는 세바스산인 것을 특징으로 하는 수용성 아미드 왁스의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 모노카르복실산은 12-히드록시스테아르산, 올레산, 라우르산, 또는 스테아르산인 것을 특징으로 하는 수용성 아미드 왁스의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 전체 카르복실산 중 다이머 카르복실산의 비율은 몰비로 60% 이상인 것을 특징으로 하는 수용성 아미드 왁스의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 중합시 폴리아미드의 산가는 40~100mgKOH/g로 조절되는 것을 특징으로 하는 수용성 아미드 왁스의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

- <1> 한국특허등록 10-0309713-0000
- <2> 한국특허등록 10-0037627-0000
- <3> 한국특허등록 10-0254385-0000

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 수용성 현탁물이나 미세한 고상 입자를 함유한 유체 내에서 점탄성 조절제(Thixotropic Agent), 역할을 하는 수용성 아미드왁스의 제조방법에 관한 것이다.
- <5> 일반적인 유체는 일정하게 점도를 유지하고 있으나 점탄성 조절제가 투입된 유체는 정지 시 겔(Gel) 상태의 성질을 갖고, 외부에서 응력 즉 전단 응력을 가해주면 겔 상태에서 졸(Sol) 상태로 변하여 정지시보다 점

도를 낮게 감소시켜 주고, 다시 외부의 응력을 제거하면 졸 상태에서 겔 상태로 환원되어 점도가 회복되는 겔과 졸의 가역변화가 가능한 성질을 갖고 있다.

- <6> 이러한 성질을 텍소트로피(Thixotropy)라고 하는데, 한국 공업규격(KS M5001)에서는 온도가 일정할 때 교반하면 졸 상이 되고 정지하면 겔 상이 되는 콜로이드 분산체의 가역적인 성질이라고 기재하고 있다.
- <7> 점탄성 조절제는 도료, 바니쉬, 인쇄잉크, 접착제, 적층물, 에나멜 등에 첨가하여 작업 시 점도가 적절히 감소되어 유동특성을 양호하게 하고, 작업 후 유체의 흐름성을 억제시켜 주는 성질을 갖고 있을 뿐만 아니라, 저장 시 고상입자의 침강을 방지시켜 주는 특성을 갖고 있다.
- <8> 액상 도료 시스템에서 일반적으로 고상 입자가 유체계 내에서 침강하는 속도를 스토크(Stoke)의 식으로 표현할 수 있는데 이를 간단하게 설명하면 다음과 같다.

$$V = \frac{2r^2g(\rho_s - \rho)}{9\eta}$$

V : 침강속도
 r : 고상입자의 반경
 ρ_s : 고상입자의 밀도
 ρ : 유체밀도
 η : 유체점도
 g : 중력가속도

- <9>
- <10> 침강 속도를 줄이기 위해서는 분산입자의 반경을 작게 하거나, 유체와 입자의 밀도차이를 적게 하거나, 유체의 점도를 높여주면 해결될 수 있는데, 단순히 점도를 높여 입자의 침강을 방지시켜 줄 경우, 작업 시 점도가 높아 작업성이 불량할 뿐만 아니라, 작업 후 평활성(levelling)이 불량하여 매끈한 표면을 얻을 수 없는 단점이 있다.
- <11> 본 발명은 수용성 금속 도료, 방식도료 또는 침강 방지가 필요한 비중이 큰 안료를 포함한 도료 등에 적용되는 유변성 제제(rheological agent)와 관련된다. 금속 도료에 이용되는 알루미늄과 마이카 안료 그리고 방식도료에 이용되는 안료들은 안료의 입자크기가 매우 크다. 그리고 비중 또한 커서 도료 내에서의 안료 침강은 매우 빠르게 일어난다. 잘 알려진 것처럼 유용성 도료에서는 유용성 아마이드 왁스 또는 폴리에틸렌 옥사이드 왁스들이 침강 방지제로서 이용된다. 하지만 이러한 첨가제들 대부분은 수용성 도료에서는 적합하지 않다.
- <12> 최근에 환경적인 문제로 인해 수용성 도료에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 수용성 도료에 대한 침강 방지제로서 점토(clay) 계열 또는 실리카 계열 들이 무기계 침강 방지제로서 추천된다. 하지만 이러한 무기첨가제들은 광택저하의 원인이 되고 도료제조 후 마지막 단계에서 첨가하는데 어려움이 있다. 뿐만 아니라 첨가제들의 상태가 미립의 분말 상이어서 도료 제조 시 분진의 발생이 매우 심하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <13> 본 발명은 상기의 문제점들을 해결하기 위한 수용성 아마이드왁스의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <14> 상기 본 발명의 목적은 탄소수 2~8개의 일차 디아민과; 상대적으로 과잉의 다이머 카르복실산 또는 다이머 산과 탄소수 3~16개를 갖는 다른 디카르복실산 또는 탄소수 2~17개를 갖는 모노 카르복실산의 혼합물로서 폴리아미드를 합성하고, 염기로 중화하여 염을 형성시킴으로써 용체인 물에 폴리아미드가 분산된 상태의 왁스를 제조하는 것을 특징으로 하는 수용성 아마이드 왁스의 제조방법에 의해 달성된다.
- <15> 본 발명에 사용된 다이머 산은 불포화 지방산들을 이용하여 이합체화 반응을 통하여 얻어진다. 그리고 함께 사용되는 디카르복실산은 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산 등이다. 모노카르복실산은 12-히드록시스테아르산, 올레산, 라우르산, 스테아르산 등이다. 이들 혼합물에서 다이머 산의 몰 비율은 60%이상이다. 60%이상일 경우에 합성된 아마이드 왁스는 수용화가 가능하며, 첨가제로서 효과가 있다.
- <16> 본 발명에 사용된 일차 디아민은 m-크실리렌디아민, 에틸렌디아민, 4,4-디아미노-디페닐메탄 등이다.

<17> 일차 디아민에 대한 전체 카르복실산의 당량 과잉비율은 1.2~1.5이다. 1.2보다 작을 경우에는 수용화에 어려움이 있고 성능의 효과가 작아진다. 그리고 1.5이상일 경우에는 도료에 적용되었을 경우에 도료 도막의 내수성을 떨어뜨린다.

<18> 본 발명에 의해 합성된 아마이드의 최종 산가는 40~100mgKOH/g 범위에 있다. 50~90의 범위가 가장 적합하다. 아마이드 합성 반응은 일반적으로 사용되는 공정과 유사하다. 약 180℃에서 5시간 정도 물이 빠져나오는 축합반응으로 진행된다. 이렇게 합성된 아마이드를 약 100℃까지 냉각한 후 점도를 낮추기 위한 유기용제를 투입하고 내용물을 80~90℃로 유지한 후 중화용 염기가 녹아 있는 물에 소량씩 투입 한다. 이때 반응부는 약50~70℃를 유지하도록 하고, 균일상이 되도록 교반을 해 주어야 한다. 이렇게 중화된 아마이드는 일반적으로 수 시간에서 하루 정도 지난 후에 왁스(paste)의 형태가 된다. 최종 합성품의 고형분은 15~30%이다.

<19> 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<20> <실시예1>

<21> 4구 플라스크에 다이머 산(0.63mole)과 아젤라산(0.27mole)를 반응부에 넣고 60~70℃까지 교반하며 가열하였다. 이때 내용물의 산화를 방지하기 위하여 질소를 반응초기부터 종료 때까지 지속적으로 주입하였다. 내용물이 액상상태가 되면 헥사메틸렌 디아민(0.65mole)을 반응부에 투입하고 내용물의 온도를 140℃로 승온시켜 1시간 동안 반응시키고 다시 내용물의 온도를 190℃까지 4시간에 걸쳐 승온시켰다. 매시간 마다 산가와 아민가를 측정하며 아민가 5이하, 산가 65이하가 되면 반응을 종료하고 내용물의 온도를 100℃로 냉각시켰다. 이후 합성된 아마이드의 50%에 해당하는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르를 투입하고 내용물의 온도를 80℃로 유지하였다. 2-디메틸아미노에탄올(0.35mole)이 녹아 있는 물을 교반하며 중화된 아마이드 용액을 소량씩 투입하였다. 이때 내용물 온도는 60℃를 유지하였다. 추가로 60℃에서 1시간 동안 충분히 교반하고 실온까지 냉각하여 1일 동안 숙성시켰다. 합성품 중의 폴리아마이드 고형분은 약20%였다.

<22> 실시예 2~6, 비교예1~2를 같은 방법으로 합성하였으며 그 원료 및 물성 시험 결과를 표 1과 표 2에 나타내었다.

<23> 표1. 아마이드왁스 합성

원료 종류	원료명	실시예						비교예	
		1	2	3	4	5	6	1	2
산 (mole)	다이머 산	0.63	0.50	0.55	0.65	0.60	0.65	0.60	0.50
	아젤라산	0.27					0.15		
	숙신산			0.19	0.25				
	12-히드록시스테아르산						0.10		
아민 (mole)	헥사메틸렌디아민	0.65			0.60	0.40	0.65	0.20	0.45
	m-크실리렌디아민		0.30	0.42					
중화제 (mole)	2-디메틸아미노에탄올	0.35	0.40	0.36	0.43	0.45	0.37	0.78	0.15
폴리아미드의 산가(mg KOH/g)		61	72	64	71	76	63	125	26

<25> 표2. 도료 물성 테스트

시험명 조성물	실시예						비교예	
	1	2	3	4	5	6	1	2
수용성 아크릴수지*1	44	44	44	44	44	44	44	44
멜라민수지*2	10	10	10	10	10	10	10	10
증류수	34	34	34	34	34	34	34	34
수용성 알미늄 페이스트*3	10	10	10	10	10	10	10	10
Thixotropic Agent	2	2	2	2	2	2	2	2
도료물성	1C	2C	3C	4C	5C	6C	9C	10C
Thixo Index	2.64	1.80	1.55	2.38	2.03	1.31	1.95	1.26
흐름방지성(mils)	40	30	30	35	35	25	35	25

침강방지성(cm)	1.9	2.5	3.0	1.8	2.0	4.5	2.0	5.0
저장성(입자발생)	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	있음

<27> *1 : Coatax WF-268

<28> *2 : Cymel 325

<29> *3 : Silberline Silo-wet TM325AR)

<30> 각각의 원료들을 투입하고 고속교반기를 이용하여 2000rpm으로 20분간 교반 후에 도료물성을 측정하였다. Thixo Index는 도료를 점도계를 이용하여 같은 조건에서 60rpm과 6rpm로 각각 측정하여 6rpm 측정값을 60rpm 측정값으로 나누어 측정하였다. 흐름 방지성은 ASTM D4400으로 측정하였다. 침강 방지성은 길이 25cm, 직경 3.7cm인 유리관에 20cm까지 액을 채우고 실온에서 15일 방치 후에 안료가 침강되고 윗부분에 남아있는 맑은 액의 높이를 측정하였다. 저장성은 저장용기에 담아 50℃에서 4일간 저장 후에 입자(seed)발생 여부를 KSM5000에 기초하여 측정하였다.

발명의 효과

<31> 본 발명의 제조방법은 기존에 광범위하게 사용되고 있는 유용성 아마이드 왁스계 점탄성 조절제의 제조방법과 비교하여 분쇄 및 숙성 공정이 필요 없어 제조 방법이 간단하고 시간과 비용이 절약된다.

<32> 본 발명의 방법에 의해 이렇게 제조된 왁스는 도료의 흐름성조절(saggingntrol), 저장중 침강 방지(anti-settling), 교반 조건에 따른 도료점도의 안정성 유지 그리고 도료 내 안료 등의 분산제로서의 효과가 있다. 본 발명의 아마이드 왁스는 기존에 광범위하게 사용되고 있는 무기계 점탄성 조절제와 비교하여 사용하기가 용이하며, 성능이 우수하다. 즉, 안료의 침강 방지에 탁월하며, 흐름성 조절, 점도 안정 및 안료 분산에 효과가 있으며 특히 수용성 금속 도료(알루미늄, 마이카 안료)에 적용될 경우 침강 방지 효과와 안료의 배향에도 우수한 성능을 발휘한다. 도료제조에 사용될 경우 내열성 및 광택이 우수하고, 장기 저장 시 고상입자가 침강하여 굳어지는 현상이 아주 적다. 또한 도료 도막의 건조 후 내수성에 영향을 주지 않는다.