

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C09K 3/00 C08L 9/00	(45) 공고일자 1999년03월20일	(11) 등록번호 특0173808	(24) 등록일자 1998년11월02일
(21) 출원번호 특1994-019802	(65) 공개번호 특1995-005942	(43) 공개일자 1995년03월20일	
(22) 출원일자 1994년08월11일			
(30) 우선권주장 8/107,096 1993년08월16일 미국(US)			
(73) 특허권자 레옥스 인터내셔널 인크.	윌리엄 알. 브로너		
(72) 발명자 미합중국 08520 뉴저지주 하이츠타운 워코프스 밀 로드 윌리엄 레이놀즈	미합중국 08005-2512 뉴저지주 바르네가트 레노 코트 10 로버트 반 도렌		
	미합중국 08648 뉴저지주 로렌스빌 트윈 옥스 드라이브 10 찰스 에이. 코디		
(74) 대리인 미합중국 08691 뉴저지주 로빈스빌 스탠리 드라이브 11 주성민, 김성택			

심사관 : 이희영

(54) 고정성계용 친유기성 점토 텍스토로픽제, 그의 제조 방법 및 이를 함유한 조성물

요약

본 발명은 스파이크 타입의 점토가 온화하게 건조되고 및(또는) 최소한으로 분쇄되거나 또는 분쇄되지 않는 방법에 의해 제조될 수 있는 아스팔트 및 크레오스트와 같은 고정성계를 위한 개선된 친유기성 점토에 관한 것이다. 친유기성 점토제는 역청 및 충수지를 포함한 다양한 유기 조성물을 증점시키는데 사용될 수 있다. 친유기성 점토 겔화제는 분산제로서의 극성 활성화제 또는 예비 활성화제를 사용하지 않고 그의 점성을 효율적으로 및 효과적으로 변형시키기 위하여 직접적으로 아스팔트계에 첨가되는 것이 바람직하다.

명세서

[발명의 명칭]

고정성계용 친유기성 점토 텍스토로픽제, 그의 제조 방법 및 이를 함유한 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 고정성계, 예를 들면 아스팔트, 역청, 타르 및 유사한 조성물을 위해 고안된 텍스토로픽 유기 점토 첨가제에 관한 것이다. 본 발명의 첨가제는 극성 분산제 또는 예비 활성화제의 사용이 없이도 이러한 계에 분산될 수 있는 증가된 분산성을 가지는 유기 점토이다.

고정성의 농후한 피복 조성물을 사용한 다수의 유기 피복계가 미합중국, 캐나다 및 유럽에서 시판되고 있다. 이들 계에 대한 설명, 그의 용도 및 그의 물성학적 특정 요건의 간단한 예를 하기 설명한다.

아스팔트는 적어도 일백년 동안 미합중국에서 다양한 상업 응용 분야에서 사용되어 왔다. 이러한 용도에는 기간 건설용도, 가장 구체적으로는 도로의 건설 및 개설이 있다.

아스팔트는 피치(pitch) 광택을 띤 암갈색의 역청 물질이다. 이는 전세계에 걸쳐 천연 발생한다. 그러나, 미합중국에서 사용되는 아스팔트의 약 98%는 천연 석유로부터 저중량 휘발성 성분을 제거함으로써 오일로부터 제조된다. 이들 성분을 분리시키는 통상적인 공정은 증발 또는 분별 증류에 의한다.

아스팔트는 황, 질소 및 산소를 함유하는 헤테로시클릭 및 기타 탄화수소 화합물로 이루어진다. 보통의 아스팔트는 약 500 내지 약 5000의 분자량을 가진 성분들을 함유한다. 이는 열가소성 및 점탄성이 있다. 아스팔트는 고정성, 즉 보통 온도에서 조밀도가 매우 높으며 거의 겔과 같다. 어떤 경우 이는 비유체가 가깝다.

표면의 피복을 위해 고안된 특정한 아스팔트 조성물의 사용이 점차로 중요해지고 있다. 이러한 피복은 이들 표면을 기후, 특히 수분 및 강우로부터 보호하기 위한 것이며 또한 녹과 같은 손상의 발생을 예방하기 위한 것이다. 트럭, 건설 장비, 군사 수송 수단, 및 자동차의 하부 표면을 기후, 수분, 강우 및 강설, 도로의 화학 물질 및 불리한 기후에 끊임없이 노출됨으로써 발생하는 손상으로부터 보호하기 위해 아스팔트를 사용하는 자동차 방수도로 부분에서 주요 상업 제품이 발전되어 왔다. 미합중국 및 캐나다에서는 이러한 보호 목적으로 거의 모든 수송 수단의 몸체 표면 하에 아스팔트 처리를 하고 있다.

특히 물 위에서, 또는 비 및 눈의 성분에 노출되리라고 예상되는 곳에서, 다양한 상품 및 화물을 운송하는데 사용되는 컨테이너를 보호 피복하는 데에도 아스팔트를 유사하게 사용한다. 공기 취입 아스팔트라 불리우는 방수도로 용의 아스팔트는 아스팔트 유도체를 약 500°F의 온도에서 가압 공기와 접촉시킴으로써

제조된다. 도포후, 이러한 아스팔트의 점성은 고속도로 건설에 사용되는 타입의 아스팔트보다 온도 변화에 덜 민감해진다.

브러쉬를 포함한 다른 타입의 도포 장치가 사용되고 있는 반면, 보호 피복용으로 사용되는 아스팔트를 도포하는 데에는 분무 장치를 사용하는 것이 일반적인 방법이다. 분무는 다량의 생성물을 빠른 시간내에 처리할 수 있게 한다. 또한 이는 생성물 저장 용기를 가압 장치, 파이프라인 및 분무 헤드와 연결시킴으로써 연속 작동이 가능하게 한다. 분무 장치를 사용하여 성공적으로 도포하려면, 아스팔트가 고도로 액상이고 분무가능해야만 한다. 동시에 이와는 반대로, 도포 후 아스팔트는 흐르거나 또는 적하되어서는 안되고, 거의 즉시는 아니라 하더라도, 고정성으로 되어야 한다.

이 두가지 효과를 모두 얻기 위해서, 즉 분무하는 동안에는 아스팔트가 실질적으로 액상이고 분무 직후에는 처지거나(sagging) 또는 적하됨이 없이 고도의 겔상이 되도록 하기 위해 일반적으로 텍스트로픽제를 사용한다. 이러한 제제는 아스팔트계에 물성학적인 특성을 부여한다. 이러한 보조제를 혼합시키기 위해, 아스팔트를 보통 약 120°F 또는 그 이상으로 가열하여 점성을 보다 낮춤으로써 이러한 첨가제가 계에 양호하게 분산되도록 한다.

텍스트로픽제는 액상계에 첨가되어 계의 유동 및 점성 특성을 변화시키는 물질로 정의될 수 있다. 적당한 유동 및 도포를 위한 물성은 도포후 처지거나 또는 적하되지 않아야 하는 요건과 조화되어야 한다. 물질의 변형 및 유동에 관한 과학의 한 부분인 물성학은 본질적으로 분무 장치의 사용을 통해서와 같이 전단력을 사용하여 계의 액상성 및 점성에 일시적으로 변화를 일으키게 한다. 전단력이 제거되었을 때(아스팔트가 피복 표면에 축적되었을 때) 계는 초기의 고정성을 다시 얻는다.

크레오소트는 타르를 증류시킨 오일상 생성물로서, 요즘에는 주로 고온에서 연석탄을 탄소화하여 얻는다. 또한 목재 타르로부터도 소량 제조된다. 크레오소트 오일은 석탄 및 목재 타르의 약 30%를 구성한다. 크레오소트는 주로 노출된 목재 표면에 대한 보호 피복으로서 목재 처리에 사용되고, 과일 및 호두나무의 보호에도 부가적으로 사용된다. 성공적으로 도포하려면 아스팔트의 보호 피복계에 대해 상기된 것과 동일한 물성학적인 특성을 제공하는 계층에서 혼합되어야 한다. 실온에서, 크레오소트는 검상이고

고점성이다. 고정성계는 일반적으로 실온에서 약 4×10^6 센티포이스 또는 그 이상의 점성[브룩필드 헬리파드(Brookfield Helipath) 점도계로 2.5rpm에서 TF 스피들을 사용하여 측정된 것]을 나타낸다. 따라서 목재 및 다른 표면에 크레오소트를 도포하려면 텍스트로픽제의 첨가를 필요로 한다.

역청 생성물은 아스팔트 및 크레오소트와 유사하다. 역청은 크레오소트 및 다른 저중량 성분을 제거하기 위해 석탄 타르를 분별 증류하고 난 후의 고중량, 비휘발성의 잔류물이다. 이는 5000가지 정도의 단독 화학 성분을 함유할 수 있다. 역청은 주로 기후로부터 평지붕을 보호하는 피복으로서 시판되며, 이와 관련하여서는 아파트, 사무실 건물, 주차장, 및 다수의 다른 상업용 건물의 지붕을 보호하는 막으로서 사용된다. 이들 다양한 표면의 도포는 고온에서 이루어지고, 어떤 경우에는 역청이 오히려 아스팔트 및 크레오소트보다 더 점성이 있으나 기본적으로는 아스팔트 및 크레오소트와 유사한 사용상 복잡성을 제공한다. 접착제중에 사용되고, 때로는 미세 분말 암석 및(또는) 아스팔트와 혼합되는 유리 타입의 황색 물질인 매스틱(Mastic)은 유사한 도포 특성을 가진다.

특정한 천연 발생의 점토 및 유기 화합물의 반응 생성물인 유기 점토는 다양한 용도, 예를 들면 착암 점토, 페인트, 그리스, 및 피복용 증점제, 및 고정성 물질, 특히 아스팔트계를 위한 유동학적 첨가제로 사용된다. 고정성계 용으로 시판되는 이들 첨가제중 주된 것으로는 켄터키주 루이스빌에 소재한 유나이티드 캐탈리스트 캠페니에 의해 제조되고, 상표명 티소겔 브이피(Tixogel VP)로 판매되는 화합물이 있다. 이 유기 점토 생성물은 천연 스멕타이트(Smectite) 점토 및 4급 암모늄 클로라이드 염으로부터 제조된 미세 분말이다. 티소겔 브이피는 아스팔트계중에 혼합되는 경우 극성 활성화제를 사용해야 한다.

양이온을 함유한 유기 화합물이 음성 총 격자 및 교환 가능한 양이온을 함유한 점토와 이온 교환에 의해 반응하여 유기 점토 화합물을 형성하는 것은 널리 공지되어 있다. 유기 양이온이 적어도 6개의 탄소 원자를 함유하는 적어도 하나의 알킬기를 함유하면, 이러한 유기 점토는 특정 유기 액상을 팽창시키고 증점시키는 특성을 갖는다. 예를 들어, 미합중국 특허 제2,966,506호를 참조한다.

1950년대 초에 유기 점토를 시판한 이후, 이들 유기 점토의 최대 효능은 유기 점토를 첨가하는 동안 증점되어야 하는 액상에 저분자량의 극성 유기 물질을 첨가함으로써 이를 수 있는 것으로 공지되어 왔다. 이들 극성 유기 약품은 극성 활성화제, 분산제, 분산 보조제, 용매화제, 분산제 등으로 다양하게 명명되어 왔다. 극성 활성화제의 대체물로서, 예비 활성화제(이는 종종 극성 활성화제와 동일한 화학 약품임)가 유기 점토에 직접 첨가되고 이어서 얻어진 복합물이 증점되어야 하는 화합물에 첨가되었다.

프리미엄 유정 착암액 및 유사한 고가/고수익 용도를 위해 상기한 벤질 4급 암모늄 화합물로부터 유도된 특별하게 제조된 친유기성 점토를 사용하는 경우 이들 분산 보조제는 사용할 필요가 없는 것으로 알려졌다. 핀레이슨(Finlayson) 등에 의한 미합중국 특허 제4,105,578호 및 핀레이슨에 의한 동 특허 제4,208,218호를 참조한다. 이들 중에 아스팔트, 크레오소트, 역청 또는 매스틱과 같은 고정성계의 증점을 기재한 참고 문헌은 없다.

아스팔트 표면 피복물은 자동차 및 건축물의 방수 도로로서의 주용도를 고려해 볼 때 상대적으로 저렴한 원료 물질 성분의 사용이 필요하다. 이들 계에서 사용되는 모든 비용 효율적인 친유기성 점토 텍스트로픽제는 유기 점도가 아스팔트계로 분산되도록 하기 위해 극성 활성화제 또는 예비 활성화제를 첨가하여야 할 필요가 있어 왔다. 사실상 유기 점도는 이들 첨가제 없이는 적절한 텍스트로픽를 제공할 수 없는 것으로 믿어진다. 분산제로서 사용되기에 통상적으로 유효한 극성 활성화제는 저분자량의 케톤 및 알콜, 특히 아세톤 및 메탄올을 함유하는 것으로 알려져 왔다. 이러한 타입의 활성화제는 낮은 인화 또는 플래쉬 온도를 가지므로 특히 아스팔트 또는 역청의 도포시 요구되는 승온의 관점에서 특히 화재의 위험을 나타낸다. 또한 이들 첨가제는 독성 특성을 나타내므로, 유기 점도외에 제2의 화학 약품의 구입 및 저장을 필요로 하며, 사용하기 위한 아스팔트, 크레오소트 또는 역청의 제조에 또 다른 단계를 더함으로써 부가적인 시간 소모의 문제를 나타낸다. 또한, 만약 유기 점도에 대한 극성 활성화제의 특정한 중량비가 유지되지 않으면, 계는 탈겔화할 수 있고, 따라서 모든 유용한 텍스트로픽 특성을 상실한다.

안전의 목적을 위해 극성 활성화제로서 보다 높은 인화점을 갖는 화합물이 사용되어 왔으나 이는 아세톤이나 메탄올에 비해 비효율적일 수 있다. 아스팔트계를 위해 현재 사용되고 있는 시판용 유기 점토제는 극성 활성화제로서 프로필렌 카보네이트의 사용을 필요로 한다. 프로필렌 카보네이트는 아세톤보다는 인화성에 있어서 덜 위험한 반면, 비용이 상당하고, 그의 구입, 저장 및 용도에 있어서의 비효율성이 오랫동안 공지되어 왔다. 또한, 프로필렌 카보네이트는 극히 독성이 있고 그렇게 취급되어야만 하는 점이 중요하다. 본 분야에 있어서 가장 최근의 발전은 프로필렌 카보네이트를 유기 점토 물성화 보조제 및 미분쇄 실리카와 건식 분쇄한 후 얻어진 복합물을 증점되어야 하는 유동액에 첨가하여 사용하는 것으로 계속되어 왔다. 1993년 2월 16일에 출원된 미합중국 특허 제5,186,747호를 참고한다.

선행 기술의 유기 점토 복합물에 반하여, 유기 4급 화합물을 양이온 교환 가능한 점토와 반응시킴으로써 제조되고, 극성 활성화제 또는 예비 활성화제의 첨가를 필요로 하지 않는, 아스팔트 및 다른 고정성계를 위한 텍스토로픽제가 뜻밖에도 제조되었다.

본 발명의 친유기성 점토 첨가제를 제조하기 위해 사용되는 점토는 100퍼센트 활성화(즉, 전단력이 가해지지 않았으며 실질적으로 비점토 불순물이 없는 상태)에 기초하여 100그램의 점토 당 약 75 또는 그 이상의 밀리당량의 양이온 교환능을 가진 점토이다. 본 발명의 수행에 가장 적당한 것으로 간주되는 점토의 타입은 하기와 같다:

A. 2층 타입(한 층의 실리카 사면체 단위 및 한 층의 알리미나 팔면체 단위로 이루어진 시이트 구조);

1. 카올리나이트(Kaolinite) 및 나크라이트(Nacrite)를 포함하는 카올리나이트 점토;

2. 엘롱게이트(Elongate), 할로이사이트(Halloysite) 점토;

B. 3층 타입(두 층의 실리카 사면체 및 한 층의 중앙 십이면체 또는 삼십 팔면체 층으로 이루어진 시이트 구조);

1. 확장 격자 점토.

a. 몬모릴로나이트(Montmorillonite), 소코나이트(Sauconite) 및 베르미큘라이트(Vermiculite)를 포함하는 등치수 몬모릴로나이트 점토,

b. 사포나이트(Saponite)를 포함하는 엘롱게이트 몬모릴로나이트 점토.

2. 혼합층 타입(상이한 타입의 교대 층들의 순차적 적층)을 포함하는 비확장 격자 일라이트(illite) 점토

C. 애틀펄자이트(Attapulgitite) 및 세피올라이트(Sepiolite)를 포함하는 사슬 구조 타입(Al 및 Mg 원자를 함유한 산소 및 히드록실의 팔면체 기에 의해 함께 연결된 실리카 사면체의 사슬);

D. 그의 총괄적 기준에 의해 상기한 분류군의 하나 이상에 해당하는 점토. 총괄적 기준 점토 모두는 알루미늄 실리케이트 미네랄을 함유하는 공통적인 특징을 지닌다: 주요 예로는 1) 벤토나이트(Bentonite), 및 2) 개질 활성 점토가 있다. 벤토나이트 점토는 여러 가지 상황에 바람직하다. 벤토나이트는 고결합력을 가지고 있고 다수의 유기 화합물과 용이하게 반응한다.

양이온 교환가능 점토는 또한 몬모릴로나이트 알루미늄 실리케이트 점토로부터 통상적으로 제조될 수 있다. 이들 점토는 제조 과정중에서, 이들 점토를 본 발명의 수행에 유용하게 만들기 위해 특정한 화학 및 물리적인 특성에 의해 변화될 수 있다.

특히 바람직한 점토 타입은 팽윤성 마그네슘-리튬 실리케이트 점토인, 벤토나이트 및 헥토라이트(Hectorite)의 자연 발생적 와이오밍(Wyoming) 종을 포함하는 스멕타이트 점토이다.

점토중 특히 벤토나이트 타입의 점토는 이미 이 형태로 존재하지 않는 경우 나트륨 형태로 전환되는 것이 바람직하다. 이들 점토의 대표적인 것으로는 나트륨 몬모릴로나이트, 나트륨 및 칼슘 벤토나이트, 헥토라이트 및 스테벤사이트(Stevensite)가 있다. 이들 스멕타이트 타입 점토의 양이온 교환능은 공지된 메틸렌 블루 방법에 의해 측정될 수 있다.

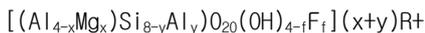
이러한 스멕타이트 점토의 화학적인 성분은 하기와 같다:

[몬모릴로나이트]



여기서, $0.55 \leq x \leq 1.10$, $f \leq 40$ 이고 R은 Na, Li, NH_4 , 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고,

[벤토나이트]



여기서, $0 \leq x \leq 1.10$, $0 \leq y \leq 1.10$, $0.55 \leq (x+y) \leq 1.10$, $f \leq 40$ 이고, R은 Na, Li, NH_4 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며,

[헥토라이트]



여기서, $0.57 \leq x \leq 1.15$, $f \leq 40$ 이고, R은 Na, Li, NH_4 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

본 발명의 유기 점토를 제조하는데 유용한 유기 양이온 화합물은 사용되는 점토와 양이온을 교환함으로써 친유기성 점토를 형성시킬 수 있는 부류의 물로부터 선택된다. 유기 양이온성 화합물은 화합물 중 단원자 상에 또는 화합물내에 있는 원자의 작은 기상에 위치한 양성 전하를 가지고 있어야 한다. 바람직하게는,

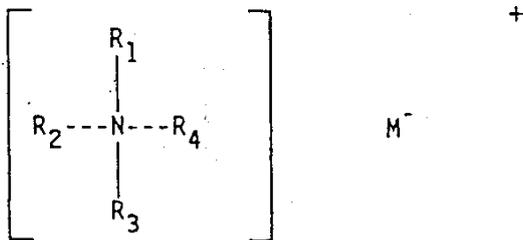
유기 양이온이 6 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼을 적어도 하나 함유하는 4급 암모늄염, 포스포늄염, 술폴늄염 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 양이온을 선택한다. 중앙의 양성으로 하전된 원자상의 나머지 부분은 (a) 6 내지 22개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼; (b) 메틸; (c) 페닐과 같은 아릴 및 알킬기; 및 (d) 수소로부터 선택된다.

장쇄 알킬 라디칼은 천연 오일 및 처리 방법에 따라 다양한 탄소 사슬 길이 분포를 갖는 이러한 오일의 특정 유도체의 혼합물을 포함하는 자연 발생적인 오일로부터 유도될 수 있다. 예를 들면 옥수수유, 코코넛 오일, 대두유, 면실유, 피마자유 등과 같은 다수의 식물성 유, 및 비프탈로우와 같은 다양한 동물성 오일 또는 지방이 사용될 수 있다.

유기 양이온성염을 제조하는 다수의 방법이 공지되어 있다. 예를 들면 4급 암모늄염을 제조하려 하는 경우, 당업자는 출발 지방산으로부터 예를 들면 니트릴을 수소화하여 디알킬 2급 아민을 형성시키고, 환원적 알킬화에 의해 메틸 디알킬 3급 아민을 형성시킨 다음 4급 아민을 형성시킬 것이다. 양이온 전하를 상쇄시키기 위해 사용되는 음이온은 바람직하게는 클로라이드 및 브로마이드, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 아세테이트, 하이드록사이드, 니트라이드, 등과 같은 다른 음이온이 사용될 수 있다 하더라도 클로라이드가 보다 바람직하다. 4급 클로라이드 화합물이 바람직하고, 디메틸 이소수화 암모늄 클로라이드가 가장 바람직하다.

이러한 양이온성 화합물을 하기 식으로 나타낼 수 있다:

화학식 1



여기서, X는 질소 또는 인이고, M⁻는 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 니트라이드, 하이드록사이드, 아세테이트, 메틸 술페이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, R₁은 6 내지 22개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄의 포화 또는 불포화 알킬기; R₂, R₃ 및 R₄는 수소, 메틸, 6 내지 22개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 라디칼, 아릴기 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본 발명의 친유기성 점토는 예를 들면 점토 및 유기 양이온을 수중에서, 바람직하게는 20°C 내지 100°C의 온도 범위 내에서 유기 양이온이 교환 반응에 의해 점토 입자와 반응하기에 충분한 시간 동안 슬러리로 혼합한 다음, 여과하고 세척한 후 건조시켜 제조할 수 있다. 점토는 바람직하게는 수중에서 약 1 내지 10%, 바람직하게는 2% 내지 7%의 농도로 분산되고, 점토 출발 조성물의 최대 약 15%까지 구성할 수 있는 비점토성 불순물을 제거하기 위해 슬러리로 임의로 원심분리한 후 슬러리를 교반하고 60°C 내지 약 80°C 범위의 온도로 가열한다. 슬러리 혼합물은 교반하거나 하지 않고서 반응시킬 수 있다.

별법으로, 유기 점토는 압출기를 통해 점토를 4급 양이온성 화합물과 혼합시켜 교환 반응을 발생시키는 공정을 사용하여 제조될 수 있다. 점토는 통상적으로 소량 내지 중간량의 물을 함유하고, 압출 장치는 통상적으로 퍼그 밀(pug mill)이다.

유기 양이온은 점토의 양이온 교환능(C.E.C.)을 거의 충족시키는 충분한 양으로 사용된다. 점토 교환능의 합계 이상의 부가적인 양이온의 임의로 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 벤토나이트 점토를 사용할 경우 약 100밀리당량의 유기 양이온을 사용하는 것이 약 100의 C.E.C.를 갖는 대부분의 시판되는 벤토나이트의 양이온 교환 능력을 충족시키기에 충분하다. 벤토나이트에 대하여 90 내지 200밀리당량(M.E.), 바람직하게는 100 내지 140M.E.를 사용하는 것이 만족할 만하다. 그보다 적은 밀리당량 비율에서는 유기 양이온 및 점토간의 불완전한 반응으로 비록 사용 가능하기는 하나 다소 비효율적인 생성물이 형성될 것이다. 점토를 양이온과 반응시키기 전에 처리하면 효과적 생성물을 생성시키는데 필요한 양이온의 양이 변화할 것임을 이해해야 한다. 예를 들어, 만톤-고울린기(Manton-gaulin machine)와의 반응전에 스멕타이트 점토에 높은 전단력을 가하면 점토상의 더 많은 반응 부위를 노출시켜 점토의 양이온과의 반응력을 향상시킬 것이다. 반대로, 예를 들면 점토를 열처리로 하소시키면 점토의 교환능이 감소되어 유기 양이온이 보다 덜 필요하게 될 것이다.

본 발명의 텍스토르픽제를 제조하는 하나의 공정은 보다 구체적으로 하기와 같이 기재될 수 있다:

- 수중에서 1 내지 20중량%의 스멕타이트 타입 점토의 슬러리를 제조하고;
- 반응 용액을 교반하면서 스멕타이트 타입 점토의 양이온 교환능을 충족시키기에 충분한 양의 유기 양이온을 가하고;
- 반응을 충분한 시간 동안 계속하여 스멕타이트 타입 점토와 반응한 유기 양이온으로 이루어지는 반응 화합물을 형성시키고;
- 반응 화합물을 회수한 다음;

(e) 반응 화합물을 온화하게 건조시킨다.

가장 선행하는 친유기성 정도는 반응 후 300°C와 같이 높은 온도에서 열기류중에서 건조되어 왔다. 예를 들어, 미합중국 특허 제4,664,820호에서와 같은 저온에서의 건조가 공지되어 있는 반면, 극성 활성화제를 필요로 하지 않는 아스팔트 증점제로서 유용한 유기 정도의 사용은 공지된 바가 없다. 미합중국 특허 제 4,664,820호는 특히 극성 활성화제의 필요를 기재하고, 다수의 이들 증점제를 열거하고 있으며, 또한 동일한 기능을 수행하는 예비 활성화제를 열거하고 있다. 특히 1,6-헥산디올이 극성 활성화제 및 예비 활성화제 모두로서 강조되어 있다.

본 발명의 방법에서는, 친유기성 정도가 반응 혼합물로부터 분리된 후, 바람직하게는 온화하게 건조된다. 상기에 언급한 바와 같이, 시판되는 친유기성 정도는 통상적으로 약 120°C 내지 300°C 이상 범위의 승온에서 기류중에서 건조되어 왔다. 보다 온화한 건조 조건은 고점성계에서의 향상된 겔화 성능을 나타낼 수 있는 것으로 밝혀졌다. 온화한 건조 조건은 획득된 장점을 유지하고 향상시키는데 중요하다.

본 발명에 따른 텍스토로픽제의 온화한 건조는 습한 유기 정도 반응 생성물이 건조하는 동안 약 60°C를 초과하지 않도록 수행된다. 친유기성 정도는 예를 들면 약 30°C 내지 약 125°C, 바람직하게는 약 25°C 내지 약 100°C 범위의 온도로 유지되는 유동층중에서 건조될 수 있다. 유동층 건조기가 사용될 경우, 수분의 빠른 증발로 인해 층중의 유기 정도 텍스토로픽제의 온도가, 정도가 거의 건조될 때까지 약 60°C 이하로 유지되도록 온도 및 기류를 선택한다. 유기 정도를 건조시키는 다른 방법은 조절된 열기류중에서 유기 정도의 온도가 60°C를 초과하지 않도록 건조시키는 것이다. 또한 유기 정도의 온도를 약 60°C 이하로 유지하도록 하는 다른 공지된 건조 기술이 본 발명의 방법에 유용하다.

본 발명의 또 다른 바람직한 방법은 유기 정도 입자의 크기가 고점성계를 증점시키는 효율성에 크게 영향을 미친다는 발견에 관한 것이다. 이러한 유기 정도 생성물은 건조 방법에 상관없이 이러한 계를 증점시키는 데 기여한다. 유기 정도는 입자 크기가 후술할 바와 같이 조대하게 남아 있는 한 제조 후 전혀 건조시키지 않거나 또는 부분적으로만 건조된 상태로 텍스토로픽제로서 사용될 수 있다.

유기 정도가 건조된 후 통상적으로 고압 해머밀 또는 유사한 제조 분쇄기를 사용하여 유기 정도를 분쇄하고, 응집괴를 파괴시켜 분쇄중에 발생한 열을 이용하여 유기 정도의 건조를 완성시킨다. 이러한 분쇄된 시판용 생성물은 통상적으로 약 1.0 내지 약 50-75미크론 범위의 입자 크기를 갖고, 평균 입자 크기는 약 40미크론 이하이다. 본 발명의 하나의 국면은 이러한 분쇄를 변화, 변형 또는 생략하여 약 40미크론 내지 200미크론 이상의 거대한 평균 입자 크기의 생성물을 제공하는 것이며, 바람직한 실시태양은 평균 50미크론의 입자 크기를 가진 화합물을 제조하는 것이다. 건조 후, 유기 정도 화합물은 이들 입자 크기의 증가로 인해 보다 굵어 보이고, 외관상 보다 과립상이며 모래와 흡사하다. 본 발명의 또 다른 국면은 공지된 방법에 의해 제조된 전혀 건조되지 않았거나 또는 부분적으로만 건조된 유기 정도를 사용하는 것이다. 이러한 유기 정도는 분쇄되지 않거나 또는 상이한 입자 크기를 가지게 되는 방법으로 분쇄된다.

본 발명을 사용하여 제조한 유기 정도는 점성계, 가장 구체적으로는 아스팔트 및 크레오소트를 위한 효과적인 물성학적 보조제이고, 상기한 바와 같이 사용될 경우 이러한 계에 유기 정도가 분산됨으로써 극성 활성화제의 필요성을 제거할 수 있게 된다. 온화하게 건조된 굵게 분쇄된 유기 정도가 점성계에서 극성 활성화제 없이도 효과적으로 작용하는 한가지 이유는, 입자가 액상중에 용이하게 녹아들기 때문인 것으로 믿어진다. 따라서 증점되어야 하는 액상은 보다 쉽게 유기 정도 입자와 접촉하게 된다. 본 발명의 텍스토로픽 유기 정도가 유용한 고점성의 역청과 같은 생성물에는 아스팔트, 크레오소트, 매스틱스, 중수지, 역청, 농후 검, 고점성의 왁스등이 포함된다. 모든 계는 일반적으로 텍스토로픽제의 혼합을 수행하기 위한 약간의 가열을 필요로 한다. 또한 상기한 방법을 사용하여 제조된 유기 정도는 통상의 극성 활성화제와 함께 사용될 경우 아스팔트계에서 개선된 성능을 나타내었다.

친유기성 점도제는 저전단율에서의 고점성, 액상 필름의 처짐의 억제 및 균음 방지와 같은 바람직한 물성학적인 특성을 획득하기에 충분한 양으로 상기 조성물중에 사용된다. 바람직한 유동학적 및 텍스토로픽 효과를 얻기 위해 점성계에 사용되는 친유기성 정도 텍스토로픽제의 양은 계의 중량을 기준으로 약 0.1% 및 약 10%, 바람직하게는 0.3% 및 5.0% 사이이다.

주어진 하기의 실시예들은 본 발명 및 본 발명의 친유기성 정도의 텍스토로픽 특성을 설명하기 위한 것이지만 그에 제한되지는 않는다. 명세서에 주어진 백분율은 다른 지시가 없는 한 중량 기준이다.

통상적으로 자동차 방수도로에 사용되는 타입의 아스팔트 조성물을 제조하였다. 조성물을 그 성분의 중량과 함께 표 A에 기재하였다.

[표 1]

시판용 아스팔트/석유

석유로부터 유도된 기재	450
활석	115
광정유	100
	665 그램

[실시예 1]

본 실시예는 통상적으로 사용되는 극성 활성화제인 프로필렌 카보네이트를 조성물의 약 1.5중량%의 양으로 표 A에 기재된 아스팔트 조성물에 첨가하는 것을 포함한다. 조성물을 우선 160°F의 온도가 되게 하였다. 이어서 약 630피트/분의 속도로 회전하는 1 5/8인치 직경의 프로펠러 날개를 사용하여 다양한 유동학적 첨가제 시료를 조성물의 약 3중량%의 양으로 이러한 조성물에 분산시켰다. 시료 3 및 4를 건조하는 동안 60°C를 초과하지 않도록 하면서 건조시켰다. 24시간 후 초기 자료로서 하기의 결과를 얻었다.

[표 2]

물성학적 첨가제	점도		레네타 SAG(Leneta SAG)*	
	20 rpm	20 rpm(진탕)	(밀)	(미크론)
1. 텍소겔 VP	4680	4550	25/25	635/635
2. 유기 점토 A - 열풍 건조 및 정규 분쇄	3300	3300	16/18	406/457
3. 유기 점토 A - 유동층 건조 및 정규 분쇄	5960	5640	30/30	762/762
4. 유기 점토 A - 비분쇄 및 유동층 건조	7400	8900	35/55	889/1397

* 비분산/진탕된 것

유기 점토 A는 디메틸 이수소화 탈로우 염화암모늄 클로라이드와 반응시킨 벤토나이트 점토였다.

상기 표의 결과는 표준 유기 점토(시료 2)를 유동층 건조기 중에서 건조시킨 경우(시료 3) 성능이 향상되고 유동층에서 건조시키고 분쇄시키지 않은 경우(시료 4)는 우수한 생성물을 생성시키는 것으로 나타났다.

[실시예 2]

본 시험은 특정 경우에 극성 활성화제, 즉 프로필렌 카보네이트를 사용하지 않은 것을 제외하고는 표 A와 동일한 조성물을 사용하였다. 이러한 경우에, 소량의 물을 기재된 양으로 첨가하였다. 다양한 물성학적 첨가제를 특별히 기재한 경우를 제외하고 약 3%의 양으로 제형중에 분산시켰다. 시료 3 내지 5를 건조하는 동안 60°C를 초과하지 않도록 하면서 건조시켰다. 하기의 결과를 얻었다.

[표 3]

물성학적 첨가제	점도		레네타 SAG*	
	20 rpm	20 rpm(진탕)	(밀)	(미크론)
1. 텍소겔 VP 프로필렌 카보네이트	4400	3960	20/25	508/635
2. 텍소겔 VP 1 % 물	4480	2920	12/9.5	34/241
3. 비분쇄 유기 점토 A 0.1 % 물 (프로필렌 카보네이트 부재)	13300	9980	37.5/40	953/1016
4. 비분쇄 유기 점토 A 2.5 % 부하의 0.8 % 물 (프로필렌 카보네이트 부재)	14750	6300	37.5/60	953/1520
4. 비분쇄 유기 점토 A 1 % 물 (프로필렌 카보네이트 부재)	25600	14700	60+/60+	1524+/1524+

* 비분산/진탕된 것

상기의 실시예는 본 발명에 따라 제조한 유기 점토가 극성 활성화제의 사용없이 실질적으로 아스팔트계의 증점을 향상시킴을 나타내었다.

[실시예 3]

실시예 2로부터 얻은 시료 조성물중 몇몇을 150°F에서 1회 통과당 절반의 매질에서 아이거(Eiger) 수평 밀을 통해 통과(약 2000 내지 2500PSI)시켜 실제 사용에서 표준 혼합 탱크에 첨가될 수 있는 순환 펌프의 효과를 측정하였다. 아이거 밀의 사용은 실시예 1 및 2에서 사용한 것보다 더 높은 전단력을 가한다. 이러한 펌프를 첨가하면 물성학적 첨가제의 효율성을 증가시킬 뿐 아니라 조성물중에 포집된 공기 방울을 제거하는데 도움이 될 것이다. 결과는 하기와 같다:

[표 4]

물성학적 첨가제	선행 데이터(점도)	아이거밀을 통한 1회 통과
1. 텍소겔 VP	점도 4480/2920	5600/4650
	처짐 11/280	22.5/580
2. 유기 점토 A	점도 25600/14720	32000/24000
1 % 물 (프로필렌 카보네이트 부재)	처짐 60+/1524+	60/1524+

결과는 보통 크기의 전단력 사용시 본 발명의 유기 점토의 성능이 개선되며, 생성물의 성능이 현저히 개

선됨을 나타낸다.

[실시예 4]

건조에 드는 노력이 최소인 경우 분쇄 굵기간의 차이를 비교하기 위하여 시험을 수행하였다. 이는 굵은 유기 점토(예를 들면, 40메쉬 체를 통과하여 거대 입자를 제거한 생성물)을 취하고, 이를 액체 질소중에 냉동시킨 다음, 냉동된 상태로 더욱 작은 입자 크기로 이를 분쇄하고, 이를 해동시킨 후 시험함으로써 수행하였다.

두 개의 물성학적 유기 점토 첨가제 제품을 하기와 같이 제조하였다(모든 중량 단위는 그램이었다):

[표 5]

	제제 #1	제제 #2
180 °F에서의 S600 광정유	82.7	82.7
유기 점토제 I	12.0	-
40 메쉬 체를 통과한 입자 크기 (약 55 마이크론; 평균 입자 크기 약 50 마이크론)		
유기 점토 -	-	12.0
냉동한 후 브링크만(Brinkman)밀 중에서 더 분쇄한 유기 점토제 I		
마모 억제제	1.3	1.3
물	4.0	4.00
합계	100.00 그램	100.00 그램

상기의 두가지 첨가제 제품을 140°F의 온도에 있는 아스팔트 조성물 200그램에 분산시켰다. 생성물을 2.5RPM에서 작동하는 TF 스피들러로 그의 점도를 측정하여 제제 #1이 우수함을 나타내는 하기의 결과를 얻었다:

제제 #1 - 396,000 cps.

제제 #2 - 349,600 cps

본 시험은 제제 #1이 더 우수하고 더 굵게 분쇄된 시료가 보다 효과적인 텍스토로픽제임을 나타내었다.

[실시예 5]

디메틸 이소수화 탈로우 클로라이드를 벤토나이트 점토-약 13.0%의 수분을 함유하는 유기 점토와 반응시킴으로써 부분적으로 건조된 유기 점토를 제조하였다. 유기 점토를 제조 공정으로부터 직접 취하고 이에 대한 분쇄 단계를 전혀 수행하지 않았다. 실시예 3에서와 같이 시험하였을 때 (물을 첨가하지 않음) 텍소겔 VP의 시료보다 약 425% 양호한 점도 형성능 및 처짐의 억제력을 가지는 것으로 밝혀졌다.

상기의 결과는 본 발명의 유기 점토 텍스토로픽제가 아스팔트계의 비교예보다 실질적으로 보다 높은 점성 및 보다 양호한 처짐 억제 현상을 발생시킴을 나타낸다. 이러한 비교예에는 가장 강조할 만한 현재 시판되는 아스팔트용 첨가제인 텍소겔 VP가 포함된다. 이러한 유기 점토는 불편하고, 가격이 높으며 잠재적으로 위험한 극성 활성화제를 사용할 필요없이 우수한 방법으로 작용한다.

본 발명을 상기와 같이 기재하였지만, 본 발명이 다수의 방법으로 변화될 수 있다는 것은 자명할 것이다. 이러한 변형은 본 발명의 요지 및 범위에서 벗어나는 것으로 간주되어서는 안되고 모든 이러한 하기 특허 청구 범위내에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 양이온 교환 가능한 점토를, 그의 양이온 교환 능력과 동일 내지 그 이상인 범위의 양의 유기 양이온과 반응시켜 점토의 양이온 교환 부위중 일부를 유기 양이온으로 치환시킴으로써 반응 생성물을 형성시키고; (b) 상기 반응 생성물을 그의 평균 입자 크기가 약 50마이크론 이상이 되도록 처리함으로써 제조되는, 극성 활성화제 없이 고정성 유기계중에서 증가된 분산성을 갖는 친유기성 점토 텍스토로픽제(thixotropic agent).

청구항 2

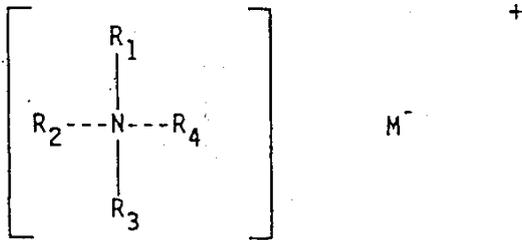
제1항에 있어서, 점토가 스멕타이트 타입(smectite-type)의 점토인 텍스토로픽제.

청구항 3

제2항에 있어서, 스멕타이트 타입의 점토가 나트륨 벤토나이트인 텍스토로픽제.

청구항 4

제1항에 있어서, 유기 양이온이 하기 일반식을 갖는 텍스토로픽제.



상기 식 중, X는 질소 또는 인이고, R₁은 6 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 포화 또는 불포화 알킬 라디칼이며, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 (a) 1 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼, (b) 메틸, (c) 페닐과 같은 아릴 및 알킬기, 및 (d) 수소로부터 선택된다.

청구항 5

제1항에 있어서, 유기 양이온이 6 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 포화 또는 불포화 알킬 라디칼을 하나 이상 함유하는 것인 텍스토로픽제.

청구항 6

제1항에 있어서, 유기 양이온이 디메틸 이수소화 암모늄 클로라이드인 텍스토로픽제.

청구항 7

제1항에 있어서, 고점성계가 아스팔트계, 크레오소트계 및 역청계로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 텍스토로픽제.

청구항 8

제1항에 있어서, 유동층 건조기중에서 친유기성 텍스토로픽제의 온도가 약 60℃를 초과하지 않도록 하면서 친유기성 텍스토로픽제가 건조되는 부가적인 단계를 포함하여 제조되는 것인 텍스토로픽제.

청구항 9

제1항에 있어서, 점토 및 유기 양이온이 수성 슬러리중에서 반응되는 것인 텍스토로픽제.

청구항 10

제9항에 있어서, 점토가 벤토나이트인 텍스토로픽제.

청구항 11

(a) 스멕타이트 타입의 점토를 그의 양이온 교환능의 약 100% 내지 140%의 범위가 되는 양의 유기 양이온과 반응시켜 스멕타이트 타입 점토의 양이온 교환 부위중 일부를 유기 양이온으로 치환시키는 단계, 및 (b) 단계 (a)에서 제조된 생성물을 그의 온도가 약 60℃를 초과하지 않도록 선택된 조건하에서 온화하게 건조시킴으로써 친유기성 점토 텍스토로픽제를 형성시키는 단계로 이루어지는, 극성 활성화제 없이 고점성계 중에서 증가된 분산성을 갖는 친유기성 점토 텍스토로픽제의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 유기 양이온이 메틸기를 함유하는 것인 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 유기 양이온이 디메틸 이수소화 암모늄 클로라이드인 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 친유기성 점토 텍스토로픽제가 약 25℃ 내지 약 125℃ 범위의 온도를 가지는 유동층중에서 건조되는 것인 방법.

청구항 15

제11의 방법에 의해 제조된 친유기성 텍스토로픽제.

청구항 16

(a) 점토 100그램당 75밀리당량 이상의 양이온 교환능을 갖는 스멕타이트 타입의 점토를 제조하고; (b) 10 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 포화 또는 불포화 알킬기를 하나 이상 함유하는 유기 양이온을, 스멕타이트 타입 점토의 양이온 교환능의 약 100 내지 약 140% 범위의 양으로 점토에 첨가함으로써 친유기성 점토를 형성시킨 다음; (c) 상기한 친유기성 점토를 평균 크기가 약 50미크론 이상인 조입자를 생성시키도록 처리하여 친유기성 점토 텍스트로픽제를 형성시키는 것으로 이루어진, 고점성계를 위한 친유기성 점토 텍스트로픽제의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 스멕타이트 타입의 점토가 벤토나이트, 핵토라이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 유기 양이온이 디메틸 이수소화 탈로우 암모늄인 방법.

청구항 19

유기 양이온 및 점토 100그램당 75밀리당량 이상의 양이온 교환능을 갖는 스멕타이트 타입 점토의 반응 생성물로 이루어지고, 입자 크기가 약 50미크론 이상인, 고점성계 중에서 증가된 분산성을 갖는 고점성계용 친유기성 점토 텍스트로픽제.

청구항 20

유기 양이온 및 점토 100그램당 75밀리당량 이상의 양이온 교환능을 갖는 스멕타이트 타입의 점토가, 스멕타이트 타입 점토의 양이온 교환 부위가 유기 양이온으로 치환되는 방식으로 반응된 반응 생성물로 이루어지고, 건조 도중 그의 온도가 약 60℃를 초과하지 않도록 온화하게 건조된 친유기성 점토 텍스트로픽제, 및 물이 극성 활성화제의 첨가없이 분산되어 있으며, 상기한 친유기성 점토 텍스트로픽제가 전체 조성물의 0.25 내지 10중량%를 구성하는 아스팔트계로 이루어지는 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, 스멕타이트 타입의 점토가 핵토라이트 및 나트륨 벤토나이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 22

제16항의 방법에 의해 제조된 친유기성 점토 텍스트로픽제가 전체 조성물의 0.1 내지 10중량%를 구성하는 자동차 하부면 보호용 아스팔트 도포 조성물.