

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C08G 69/26
C10M 173/02
C10M 107/34
C10M 107/44

(45) 공고일자 1985년 12월 28일
(11) 공고번호 특 1985-0001885

(21) 출원번호	특 1982-0002410	(65) 공개번호	특 1983-0010187
(22) 출원일자	1982년 05월 29일	(43) 공개일자	1983년 12월 26일
(30) 우선권 주장	285, 575 1981년 07월 21일 미국(US)		
(71) 출원인	신시내티 밀라크론 인코포레이티드 잭 제이. 얼 미국 오하이오주 45209, 신시내티, 말버그 애브뉴 4701		

(72) 발명자 월터 이. 리더
미국 캘리포니아주 91006, 아카디아, 더블유. 산타 애니타 테라스 30
(74) 대리인 전준항

심사관 : 김학수 (책자공보 제1128호)

(54) 폴리아미드 함유 작용유체 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

폴리아미드 함유 작용유체 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 말단 카르복시산기 및 말단 아민기를 갖는수용성 또는수분산성 폴리아미드, 특히 그러한 폴리아미드 또는 그 염을 포함하는 윤활제 및 수성 작용유체 조성물에 관한 것이다. 수성 및 비수성 작용유체 조성물들은 작동액(hydraulic fluids), 금속가공액(metal working fluids), 열전도액(heat transfer fluids), 전자냉각제(electronic coolants), 제동액(damping fluids) 및 윤활제와 같은 다양한 용도에서 사용되어 왔다. 그러한 다양한 용도에 맞게끔 작용유체들은 특별한 성질 및 수행특성을 갖도록 되어야 한다. 작용유체의 기본 용도중에는 작동액 및 금속가공액으로서의 적응이 있다. 금속가공작용액에서, 그들은 천공(drilling), 태핑(tapping), 드로우잉(drawing), 터닝(turning), 밀링(milling), 부로우치작업(broaching), 연마(grinding), 압연(rolling) 및 벤딩(bending) 등과 같은 가공작업에 사용되고 있다. 대체로 작용유체의 안정성 및 윤활특성, 유체의 다양한 성분조성으로 그들은 작동액 및 금속가공 적용에서 유용하며 중요한 역할을 한다. 저장 및 사용동안에서의 높은 안정성은 물론 유체의 윤활성은 작동액 및 금속가공액으로서 유체 조성물을 사용하는데 매우 중요하고 바람직한 특성인 것이다.

근간에 수성작용유체는 그들의 안정성, 환경학적 장점, 처리용이성, 비인화성, 수행능력 및 비수성 작용유체를 능가하는 경제성 때문에 매우 중요하게 되었다. 이러한 장점들은 안정성 및 환경문제가 중요시되는 요즈음은 더욱 중요한 것이다.

그러나 수성작용유체의 이러한 장점들을 충분히 살리기 위해서는 이들 수성유체는 사용 및 저장동안에서의 높은 안정성 및 높은 윤활도를 나타내어야 한다. 따라서 수성작용유체는 그의 저장 및 사용동안 성분들의 분해분리에 매우 저항적이어야 한다.

유체성분 특히 윤활성분이 기능저하에 매우 저항적이어야 한다. 수성작용유체의 성분들(특히 윤활성분)의 분리 또는 기능저하는 유체의 효과 및 사용수명을 감소시켜서 수압시스템(예, 펌프, 밸브 등)과 금속가공장치(예, 절삭공구, 로울 및 다이 등)의 금속성분의 과도한 마모를 초래하며 또한 금속가공 생성물의 저질표면 및 부정확한 치수등의 영향을 가져오는 것이다.

이제까지 여러 종류의 다양한 수성작용유체 조성물들이 제안되어 알려져 있지만, 이들 작용유체들은 그들에 주어지 요구되는 수행기능을 완전히 충족시켜주지 못했으며, 저장안전성, 사용안전성 및 그 밖의 윤활성과 같은 제성질에 결함이 있었다. 따라서 기존 수성작용유체의 그러한 문제점을 해결할 수 있는 향상된 수성작용유체가 요구되어 왔다.

기존의 수성작용유체의 제결점을 해결하고 안정한 윤활성의 수성작용유체를 제공하고자 함이 본 발명의 목적이다. 다른 목적은 안정한 윤활성 수성작용유체를 형성하는데 사용되는 새로운 윤활제를 제공하고자 하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 새로운 폴리아미드 윤활제를 포함하는 안정한 윤

활성 수성작용유체조성물을 제공하고자 하는 것이다.

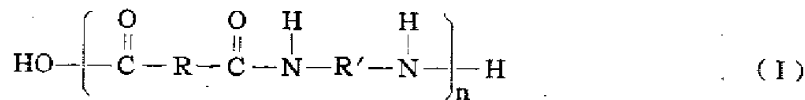
본 발명의 제목적들은 다음에 의하여 이루어진다.

1. 폴리옥시알킬렌 디아민의 폴리아미드 유도체 또는 그의 염 : 여기서 폴리아미드는 동일분자내에 하나의 말단 카르복시산기 및 하나의 말단 아민기를 가지며 중합도(degree of polymerization)는 2-10이다.

2. a) 물 및

b) 폴리아미드가 동일분자내에 하나의 말단 카르복시산기 및 하나의 말단 아민기를 가지며 중합도가 2-10인, 폴리옥시알킬렌 디아민의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드유도체 : 폴리아미드가 동일분자내에 하나의 말단카르복시산기 및 하나의 말단 아민기를 가지며 중합도가 2-10인, 폴리옥시알킬렌 디아민의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드 유도체의 수용성 또는 수분산성염 및 폴리아미드가 동일분자내에 하나의 말단 카르복시산기 및 하나의 말단 아민기를 가지며 중합도가 2-10인, 폴리옥시알킬렌 디아민의 수불용성 폴리아미드 유도체의 수용성 또는 수분산성염으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 유효제 화합물을 포함하는 수성작용유체 조성물.

본 발명에 따라서 다음 일반식(1)을 가지며 유용한 유효성을 나타내는 폴리아미드 유도체 및 그의 말단 카르복시산기 및/또는 말단 아민기가 치환된 그의 염이 제공된다.



식중,

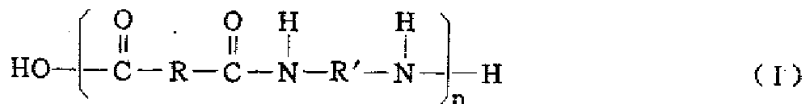
R은 2가의 알리파틱, 아로마틱, 아릴알리파틱, 알킬아로마틱, 사이클로알리파틱, 산소 또는 황 헤테로쇄 원자를 갖는 헤테로 알리파틱, 산소, 황 또는 질소 헤테로링 원자를 갖는 헤테로 사이클릭 또는 바이사이클릭 래디컬 또는 그들의 할로겐화 유도체이며 :

R'는 이가의 폴리옥시알킬렌호모폴리머 또는코폴리머 래디컬이고 :

n은 2-10이다.

한편 상기 폴리아미드 유도체 및 그 염은 평균 분자량이 약 50,000 이하이다.

본 발명에 따라서 또한 a) 물 및 b) 폴리옥시알킬렌 디아민의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드유도체 : 폴리옥시알킬렌 디아민의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드 유도체의 수용성 또는 수분산성 염 및 폴리옥시알킬렌 디아민의 수불용성 폴리아미드 유도체의 수용성 또는 수분산성 염으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 유효제 화합물을 포함하는 수성작용 유체조성물이 제공된다. 상기 폴리아미드 유도체는 다음 일반식(1)을 가지며 그와 그 염의 평균 분자량은 50,000 이하이다.



식중 R, R' 및 n은 상기한 정의와 동일하다.

본 발명의 수성 작용유체조성물에서, 일반식(1)의 폴리아미드 및 그의염은 실예를 들면, R이 알킬렌(C₂-C₁₂), 알케닐렌(C₂-C₁₀), 페닐렌, 사이클로알리파틱(C₄-C₆), 모노-및 디-알킬(C₁-C₄)치환 페닐렌, 페닐치환 알킬렌(C₂-C₁₀), 페닐디(C₁-C₃)알킬렌, 하나 또는 두개의 산소 또는 황 헤테로쇄 원자를 갖는 헤테로알리파틱(C₂-C₁₀), 하나 또는 두개의산소, 황 또는 질소 헤테로링 원자를 갖는 사이클릭래디컬 또는 이합화된 에틸렌계 불포화지방산(C₆-C₂₆)의 양쪽 카르복시산 그룹을 제거하여 얻어진 2가 래디컬(divalent radical)이고 : R'가 옥시알킬렌 그룹이 C₂-C₄ 인 2가의 폴리옥시알킬렌 호모폴리머(평균 분자량 : 72-2000) 또는 2가의 폴리옥시알킬렌 코폴리머(평균 분자량 : 86-2000)인 것이다.

일반식(1)에 따른 폴리아미드의 말단카르복시산기 치환염이 특히 본 발명의 수성작용유체조성물 실제에 있어서 바람직하다.

본 발명의 수성작용유체조성물은 유용한 유효성, 안정성, 안전성, 환경학적 및 처리안정성등을 나타낸다.

본 발명의 폴리아미드 유도체는 금속가공액 및 작동액조성에 유용하며 증가된 유효성을 제공해준다. 결과 본발명의 수성 작용 유체는 밀링,천공, 태핑, 연마, 터닝, 드로우잉, 리이밍, 펀칭, 스피닝, 압연등과 같은 금속가공공정에서 금속가공액으로 매우 유용하다.

a) 일반식(1)에 따른 폴리아미드 및 그의염.

b) 물 및 일반식(1)에 따른 수용성 또는 수분산성 폴리아미드유효제를 포함하는 수성작용 유체.

c) 물 및 일반식(1)에 따른 수용성 또는 수분산성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성염인 유효제를 포함하는수성작용 유체, 및

d) 물 및 일반식(1)에 따른 수불용성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성 염인 유효제를 포함하는 수성작용 유체에 있어서 여러가지 구현이 행하여질 수 있는데, 그 예를 들면 다음과 같다. 즉 일반식(1)에 있어서,

1) R이 2개의 알리파틱 래디컬, 바람직하게는 2개의 알리파틱 탄화수소 래디컬, 더욱 바람직하게는 알킬렌(C₂-C₁₂) 또는 알케닐렌(C₂-C₁₀) 래디컬임.

2) R이 2개의 아로마틱 래디컬, 바람직하게는 페닐렌 또는 나프탈렌 래디컬임.

3) R이 2개의 알킬아로마틱 래디컬, 바람직하게는 모노-및 디알킬(C₁-C₄)치환 페닐렌 래디컬임.

4) R이 2개의 아릴알리파틱래디컬, 바람직하게는 페닐치환 2가 알리파틱(C₁-C₁₀) 래디컬 또는 페닐렌 디알킬(C₁-C₃) 래디컬(예, 16-1)

5) R이 2개의 사이클로알리파틱 래디컬, 바람직하게는 사이클로 알리파틱 탄화수소(C₄-C₆) 래디컬임.

6) R이 산소 또는 황 헤테로쇄 원자를 갖는 2개의 헤테로 알리파틱래디컬, 바람직하게는 한개 또는 2개의 산소 또는 황 헤테로쇄 원자를 갖는 2개의 헤테로알리파틱(C₂-C₁₀) 래디컬임.

7) R이 산소 또는 황 헤테로링 원자를 갖는 2개의 헤테로사이클릭 래디컬, 바람직하게는 한개 또는 2개의 산소 또는황 헤테로링원자를 갖는 링원자수 5-6의 2가 헤테로사이클릭 래디컬임.

8) R이 2개의 바이사이클릭 래디컬, 바람직하게는 2개의 가교성 카보사이클릭 육각링(bridged carbocyclicsix membered ring) 래디컬임.

9) R'가 2개의 폴리옥시알킬렌 호모폴리머 래디컬, 바람직하게는 C₂-C₄의 옥시알킬렌 그룹을 가지며 평균 분자량이 72-2000인 2가의 폴리옥시알킬렌 호모폴리머 래디컬임.

10) R'가 2개의 폴리옥시알킬렌 코폴리머 래디컬, 바람직하게는 옥시알킬렌 그룹이 C₂-C₄ 이고 평균 분자량이 약 86-2000인 폴리옥시알킬렌 코폴리머래디컬임.

11) 일반식(1)의 폴리아미드의 염이 바람직하게는 폴리아미드 말단 카르복시산기의 알카리금속, 암모늄 또는 유기아민염임.

12) 일반식(1)의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성 염이 수용성 또는 수분산성 폴리아미드의 말단 카르복시산기의 염, 바람직하게는 알카리금속, 암모늄 또는 유기아민염임.

13) 일반식(1)의 수불용성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성염이 수불용성 폴리아미드의 말단 카르복시산기의 염, 바람직하게는 알카리금속, 암모늄 또는 유기아민염임.

14) 일반식(1)의 폴리아미드의 염이 말단아민기 치환염임.

15) 일반식(1)의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성염이 수용성 또는 수분산성 폴리아미드의 말단 아민기의 염, 바람직하게는 알카리금속, 암모늄 또는 유기아민염임.

16) 일반식(1)의 수불용성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성 염이 상기 폴리아미드의 말단 아민기의염임.

17) 일반식(1)의 폴리아미드의 염이 상기폴리아미드의 말단 카르복시산기 및 말단 아민기의 염임.

18) 일반식(1)의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성 염이 상기폴리아미드의 말단 카르복시산기 및 말단 아민기의 염임.

19) 일반식(1)의 수불용성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성염이 상기 폴리아미드의 말단 카르복시산기 및 말단 아민기의 염임.

R이 알리파틱 래디컬인 경우, 그것은 직쇄, 분지쇄, 포화 또는 불포화 래디컬일 수 있는데, 바람직한 것은 탄소수 2-12개의 2가의 직쇄 또는 분지쇄 래디컬, 포화 또는 모노에틸렌계 불포화 알리파틱 탄화수소래디컬이다. 이러한 예로는 에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,2-프로필렌, 1,4-부틸렌, 1,3-부틸렌, 비닐렌, 1,6-헥실렌, 1,8-옥티렌, 1,10-데실렌 및 2- 도데실렌 등이 있다.

R이 2개의 아로마틱 래디컬, 바람직하게는 페닐렌 또는 나프탈렌 래디컬인 경우의 예로는 1,2-페닐렌, 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 1,2-나프탈렌, 1,4-나프탈렌, 1,5-나프탈렌, 1,6-나프탈렌, 1,8-나프탈렌, 2,3-나프탈렌, 2,6-나프탈렌 및 2,7-나프탈렌 등이 있다. R이 2개의 알킬 아로마틱래디컬, 바람직하게는 2개의 알킬(C₁-C₄)페닐렌 그룹인 경우의 예로는 2,6-디메틸 1,3-페닐렌등이 있다.

R이 또 2개의 아릴알리파틱, 바람직하게는 알킬렌 그룹에 결합된 페닐링을 갖거나 또는 벤젠링에 2개의 알킬렌 그룹이 부착된 2가의 아릴알리파틱 래디컬인 경우의 예로는 2-페닐-1,3-프로피렌, 2-페닐-1,1-에틸렌, 페닐렌-1,2-디메틸렌, 페닐렌-1,3-디메틸렌, 페닐렌-1,4-디메틸렌 및 페닐렌-1,4-디에틸렌 등이 있다.

R이 2개의 사이클로알리파틱 래디컬인 경우 링에 2개 이하의 이중 결합을 가질수 있는데, 바람직하게는 C₄-C₆의 카보사이클릭 2가의 사이클로 알리파틱 래디컬로서 예를 들면 1,2-사이클로부틸렌, 1,3-사이클로펜틸렌, 1,4-사이클로헥실렌, 1,3-사이클로부틸렌, 3-사이클로부텐-1,2-일렌, 1,2-사이클로헥실렌, 2,5-사이클로헥사디엔-1,4-일렌 및 3-사이클로헥신-1,2-일렌 등이 있다.

R이 산소 또는 황 헤테로쇄 원자를 갖는 2개의 헤테로알리파틱 래디컬, 바람직하게는 1-2개의 산소 또는 황 헤테로쇄 원자를 갖는 2가의 헤테로 알리파틱(C₂-C₆)래디컬인 경우의 예로는 -CH₂-O-CH₂ -, -CH₂-S-CH₂ -, -CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂ -, -CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-CH₂ -, 및 -CH₂-CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-CH₂ -등이 있다. R이 1-2개의 산소, 황 또는 질소 헤테로링 원자를 갖는 2가의 헤테로사이클릭 래디컬, 바람직하게는 헤테로 원자수 5-6개의 2가 헤테로사이클릭 래디컬인 경우의 예로는 2,3-티오펜디일, 2,5-티오펜디일, 2,3-피리딘디일, 2,5-피리딘디일, 2,4-피롤리디일, 2,3-피라진디일 및 2,6-피라진디

일 등이 있다. ROI 2가의 가교성 카보사이클릭 래디컬인 경우의 예로는 바이사이클로(2,2,1)헵탄-2,3-디일 및 5-노르보넨-2,3-디일 등이 있다.

본 발명에 따른 일반식(1)의 폴리아미드의 제조에 유용한 디카르복시산들로는 다음과 같은 것들이 있다. 숙신산, 이소숙신산, 클로로숙신산, 글루탈산, 피로타탈산, 아디프산, 클로로아디프산, 피멜산, 수베르산, 클로로수베르산, 아젤라산, 세바스산, 브라질산, 옥타데칸디오산, 타프스산, 에이코산디오산, 말레산, 푸말산, 시트리콘산, 메타콘산, 아코니트산, 1,2-벤젠디카르복시산, 1,3-벤젠디카르복시산, 1,4-벤젠디카르복시산, 테트라클로로프탈산, 테트라하이드로프탈산, 콜로렌드산, 핵사하이드로프탈산, 핵사하이드로이소프로탈산, 핵사하이드로테레프탈산, 페닐숙신산, 2-페닐펜탄디오산, 티오디프로피온산 : 미국특허 제2,482,760호(C.C. Goebel-1949.9.27), 미국특허 제2,482,761호(C.C. Goebel-1949.9.27), 미국특허 제2,731,481호(S.A. Harrison-1956.1.17), 미국특허 제2,793,219호(Barrett et al-1957.5.21), 미국특허 제2,964,545호(S.A. Harrison-1960.12.13), 미국특허 제2,978,468호(B.L. Hampton-1961.4.4), 미국특허 제3,157,681호(E.M. Fisher-1964.11.17) 및 미국특허 제3,256,304호(C.M. Fisher et al-1966.6)에 명세되어 있는 것과 같은 불포화 지방산(C_8-C_{26})의 이합체화에 따른 카르복시산 생성물 : 미국특허 제2,444,328호(C.M. Blair, Jr-1948.6.29)등에 명세되어 있는 것과 같은 불포화 지방산과 α, β -에틸렌계 불포화 카르복시산(예, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 또는 푸말산등)과의 디엘스-알더 형 반응(Diels-lder type reaction)의 카르복시산 생성물 및 α, β -에틸렌계 불포화 알킬 모노카르복시 또는 디카르복시산(C_3-C_4)과 피멜산 또는 아비에트산과의 디엘스-알더 부가 반응생성물 등.

상기한 불포화 지방산 단량체(C_8-C_{26})의 이합체화 카르복시산 생성물로는, 예를들면, 에머리공업사 제품인 Empol 1014 Dimer Acid 및 Empol 1016 Dimer Acid등이 있다.

상기한 디엘스-알더형 반응의 카르복시산 생성물로는, 예를들면, 웨스트바코코오포레이션 제품인 Westvaco Diacid 1525 및 Westvaco Diacid 1550 등이 있다.

본 발명에 따른 일반식(1)의 폴리아미드의 제조에 유용한 그밖의 디카르복시산들은 예를들면 다음과 같은 것들이다 : 티오디아세트산, 4,4'-디티오디부티르산, 카르복시페녹시아세트산, 2,3-티오펜 디카르복시산, 2,4-티오펜 디카르복시산, 2,5-티오펜 디카르복시산, 2,3-피라졸디카르복시산, 2-이미다졸린 디카르복시산, 벤질말론산, 페닐디아세트산, 페닐디프로피온산, 2,3-푸란디카르복시산, 2,4-푸란디카르복시산, 2,5-푸란디카르복시산, 3,4-푸란디카르복시산, 2,4-피롤디카르복시산, 2,3-피리딘디카르복시산, 2,4-피리딘디카르복시산, 2,5-피리딘디카르복시산, 2,6-피리딘디카르복시산, 3,4-피리딘디카르복시산, 3,5-피리딘디카르복시산, 1,4-피페라진디카르복시산, 2,3-피라진디카르복시산, 2,5-피라진디카르복시산, 2,6-피라진디카르복시산, 바이사이클로(2,2,1)헵탄-2,3-디카르복시산 및 시스-5-노르보넨-엔도-2,3-디카르복시산 등.

디카르복시산 대신에 상응하는 산무수물 또는 산 할라이드 역시 사용될 수 있다. 일반식(1)의 폴리아미드를 제조하는데 디카르복시산대신 상응하는 산무수물 또는 산 할라이드를 사용하는 경우에는 아민기 종결 폴리옥시알킬렌 호모폴리머 또는 코폴리머디아민과 상응하는 산할라이드와의 반응결과 생성되는 폴리아미드산물의 말단 산할라이드 그룹을 상응하는 카르복시산 그룹으로 전환시키는 것이 필요하다. 그러한 전환은 공지의 기술로서 용이하게 행하여 질 수 있다.

전술한 바와같이, 일반식(1)에 있어서 R'는 2가의 폴리옥시알킬렌 호모폴리머 또는 코폴리머 래디컬이다. 그러한 2가의 래디컬은 상기 호모폴리머 및 코폴리머디아민의 양쪽 말단 아민그룹을 제거함으로써 유도할 수 있다. 그러한 2가의 폴리옥시알킬렌 호모폴리머 또는 코폴리머디아민들은 예를들면 다음과 같은 것들이 있다.

폴리옥시에틸렌디아민, 폴리옥시프로필렌디아민, 폴리옥시부틸렌디아민, 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌블럭 및 랜덤코폴리머디아민, 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌블럭 코폴리머디아민, 폴리옥시부틸렌/폴리옥시에틸렌/폴리옥시부틸렌블럭 코폴리머디아민, 폴리옥시부틸렌/폴리옥시프로필렌/폴리옥시부틸렌블럭 코폴리머디아민, 폴리옥시프로필렌/폴리옥시부틸렌/폴리옥시프로필렌블럭코폴리머 디아민, 폴리옥시에틸렌/폴리옥시부틸렌블럭 또는랜덤 코폴리머디아민 및 폴리옥시프로필렌/폴리옥시부틸렌블럭 또는 랜덤 코폴리머디아민등. 폴리옥시부틸렌은 1,2-옥시부틸렌옥, 2,3-시부틸렌 또는 1,4-옥시부틸렌단위를 포함한다. 폴리옥시알킬렌의 길이, 즉 블럭내 옥시알킬렌 그룹의 수는 매우 광범위하게 변화할 수 있다.

2가의 폴리옥시 알킬렌 코폴리머 래디컬이 블럭 터폴리머 래디컬(즉, 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌블럭 터폴리머등)인 경우, 말단 폴리옥시알킬렌블럭은 각각 최소한 2개의 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 또는 옥시부틸렌을 포함하는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시부틸렌이며, 터미널 블럭에는 3-20개의 옥시알킬렌 단위가 존재할 수 있다. 폴리옥시알킬렌 호모폴리머 또는 코폴리머 디아민의 분자량은 광범위하게 변화할 수 있는데, 바람직하게는 평균 분자량이 약 72-4000, 더욱 바람직하게는 약 72-20000이다. 일반식(1)에 따른 폴리아미드는 R'가 2가 래디컬의 말단 2차 탄소원자에 결합된 말단아민기 또는 그 염을 갖는것이 바람직하다.

일반식(1)의 폴리아미드의 말단 카르복시산기의 아민염을 형성하는데 사용될 수 있는 유기아민은 알킬 1차아민, 알킬 2차아민, 알킬 3차아민 및 바람직하게는 모노알카놀아민, 디알카놀아민 또는 트리알카놀아민등이 있다. 카르복시산기의 알킬(C_2-C_8) 1차, 2차 및 3차 아민염들이 본 발명의 실시예 사용될 수 있다.

바람직하게는 알카놀기가 C_2-C_8 인 모노알카놀 아민염, 디알카놀 아민염, 트리알카놀 아민염이 사용되며, 더욱 바람직하게는 모노알카놀 아민염 및 트리알카놀 아민염이 사용된다. 그밖에 사용될 수 있는 유기아민들로는 알킬렌(C_2-C_6)아민, 평균 분자량이 200-900인 폴리(C_2-C_4 옥시알킬렌)디아민, N,N'-디알킬(C_1-C_8) 알킬렌(C_2-C_6)디아민, N,N,N',N'-테트라

알킬(C₁-C₈) 알킬렌(C₂-C₆)디아민, N-알카놀알킬렌(C₂-C₆)디아민, N,N'-디알카놀 알킬렌(C₂-C₆)디아민, N,N,N',N'-테트라알 알킬렌(C₂-C₆)디아민, CH₃CH₂O(CH₂CH₂O)_nCH₂CH₂CH₂NH₂ (n=1 또는 2) 및 알킬 알카놀 아민(C₂-C₈) 등이 있다.

상기한 알킬 아민류는 예를들면 에틸아민, 부틸아민, 프로필아민, 이소프로필아민, 2차부틸아민, 3차부틸아민, 헥실아민, 이소헥실아민, n-옥틸아민, 2-에틸헥실아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 디 3차부틸아민, 디헥실아민, 디 n-옥틸아민, 디 2-에틸 헥실아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리아이소프로필아민, 트리부틸아민, 트리-2차부틸아민, 트리헥실아민, 트리 n-옥틸아민 및 트리-2-에틸 헥실아민등이 있다.

알카놀 아민류는 예를들면 모노에타놀아민, 모노부타놀아민, 모노프로파놀아민, 모노이소프로파놀아민, 모노이소부타놀아민, 모노헥사놀아민, 모노옥타놀아민, 디에타놀아민, 디프로파놀아민, 디이소프로파놀아민, 디부타놀아민, 디헥사놀아민, 디이소헥사놀아민, 디옥타놀아민, 트리에타놀아민, 트리프로파놀아민, 트리아이소프로파놀아민, 트리부타놀아민, 트리아이소부타놀아민, 트리헥사놀아민, 트리아이소헥사놀아민, 트리옥타놀아민 및 트리아이소옥타놀 아민등이 있다.

그 밖의 아민류는 예를들면 메톡시프로필아민, 디메틸아미노프로필아민, 1,3-프로필렌디아민, 에틸렌디아민, 3(2-에톡시에톡시)프로필아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민, 모노에타놀 에틸렌디아민, N,N'-디에타놀 에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라 하이드록시메틸 에틸렌디아민, N,N'-디에틸 에타놀아민 및 N-에틸 디에타놀아민등이 있다.

일반식(1)에 따른 폴리아미드의 말단 카르복시산기의 유기아민염은 수성매개체 존재하에서 일반식(1)의 폴리아미드에 유기아민을 가하거나 또는 유기아민에 폴리아미드를 가하는 통상의 방법에 의하여 제조될 수 있다. 이때 수성매개체가 제외되거나 또는 대신에 불활성 유기용매 매개체가 사용될 수도 있다.

본 발명의 수성작용유체 조성물에 유용한 일반식(1)의 폴리아미드의 말단 카르복시산기의 알카리금속염들은 리튬염, 나트륨염, 칼륨염, 루비듐 및 세슘염이다. 그중에서도 특히 리튬염, 니트륨염 및 칼륨염이 바람직하다. 이러한 일반식(1)의 폴리아미드의 말단 카르복시산기의 알카리금속염은 수성매개체내에서 알카리금속의 수산화물에 일반식(1)의 폴리아미드를 가하는 통상의 방법에 의하여 제조된다.

본 발명의 수성작용유체 조성물에 유용한, 일반식(1)의 폴리아미드의 말단아민기치환염들로는 말단아민기의 4급 암모늄염, 무기산염(예, 염산염), 유기산염 또는 알킬할타이드염등이 있다. 한편, 하나의 폴리아미드 분자의 말단아민기와 다른 폴리하이드 분자의 말단 카르복시산기와와의 상호 반응에 의하여 형성되는 수용성 또는 수분산성 분자간 상호 반응염들 또한 본 발명의 수성작용유체 조성물에 포함된다.

본 발명의 실시에 있어서, 디카르복시산, 그에 상응하는 산무수물 또는 산 할라이드를 사용하여 일반식(1)의 폴리아미드를 제조하는 데는 통상의 방법이 이용된다. 예를들면, 적당한 디카르복시산과 적당한 폴리옥시알킬렌 디아민을 1 : 1몰 비율로 불활성 유기용매내에서 반응동안 생기는 물을 연속적으로 제거하면서 반응시킨다.

다음 결과의 중합체를 여과 또는 유기용매 매개체의 증발제거등에 의하여 불활성 유기용매로부터 분리시킨다. 본 발명의 수성 작용유체 조성물들은 다음과 같은 통상적인 방법으로 제조된다.

- i) 일반식(1)의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드를 물에 가하여 혼합함.
- ii) 일반식(1)의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성 염을 물에 가하여 혼합함.
- iii) 일반식(1)의 수불용성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성염을 물에 가하여 혼합함.
- iv) 물을 일반식(1)의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드에 가하여 혼합함.
- v) 물을 일반식(1)의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성염에 가하여 혼합함.
- vi) 물을 일반식(1)의 수불용성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성염에 가하여 혼합함.
- vii) 물에 산형성 화합물(예, 유기아민등)을 가하고 결과의 수용액에 일반식(1)의 폴리아미드를 가하여 혼합함.
- viii) 일반식(1)의 폴리아미드를 물에 가한후 거기에 산형성 화합물을 가하여 혼합함.

조성물에 있어서, 일반식(1)의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드, 수용성 또는 수분산성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성염, 또는 수불용성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성염의 조성비는 총 조성물의 약 0.01-99wt%, 바람직하게는 약 0.01-20wt%, 더욱 바람직하게는 약 0.03-10wt% 정도이며, 물의 조성비는 약 1-99.99wt%이다. 본 기술분야에서 잘 알려진 여러가지 부가제들, 예를들면, 부식방지제, 거품방지제, 살박테리아제, 살균제, 계면활성제, 산화방지제, 수용성 또는 수분산성 윤활제 등이 본 발명의 수성작용유체 조성물에 필요한 양만큼 첨가될 수도 있다.

본 발명의 매우 바람직한 구현에 있어서, 본 조성물은 물 및 R이 불포화지방산(C₁₈)이 합체로부터 카르복시산 그룹을 제거하여 유도된 2가 래디컬이고 R'가 폴리아미드의 말단 아민기에 결합된 말단 2차탄소원자를 갖는 2가의 폴리알킬렌쇄인 일반식(1)의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드의 수용성 또는 수분산성 알카놀 아민염을 포함하는 것이다.

이하 실시예와 함께 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 이하의 실시에서 특별히 지시되지 않는한

모든 양(amounts) 및 퍼센트는 중량비이며 모든 온도는 섭씨이다.

[실시에 1-42]

본 실시예들은 본 발명에 따른 다양한 종류의 폴리아미드류를 설명하여 준다. 각각의 폴리아미드들은 하기도표에 표시된 바와같은 디카르복시산 및 디아민을 사용하여 다음과 같은 통상의 방법에 의하여 제조된다.

(방법 1)

34.43g(0.2몰)의 사이클로헥산-1,4-디카르복시산, 125.46g(0.2몰)의 Jeffamine ED-600(텍사코 케미컬사제품, 디아민, 평균 분자량 600) 및 150ml의 크실렌을 교반기와 트랩이 장치된 반응플라스크에 넣고 반응혼합물을 환류 가열시키면서 교반한다. 73시간동안 가열과 교반을 계속 유지하면 6.7ml의 물 및 점성의 탁한 호박색 반응혼합물이 생성된다. 물과 크실렌을 로타리 진공펌프로 제거하던 산가(acid value) 14.20이고 중화값(neutralization value) 12.8인 유리질 호박색 고체 153.9g이 생성된다.

[방법 2]

93.4g(0.16몰)의 Dimer Acid 3680 및 154.7g(0.16몰)의 Jeffamine 900을 반응 플라스크에 넣는다. 혼합물을 37시간동안 230-255℃로 가열하고 교반하면서 약간의 질소 기권하에서 5-7mm의 진공을 적용하여 반응에 의하여 생성되는 물을 계속 제거한다. 물로 드라이아이스 트랩에 모은다. 반응종결기에는 플라스크내용물을 질소 블랑케트하에서 실온으로 냉각시킨다. 산가 1.3, 중화값 0.5인 생성물이 얻어진다.

다음 도표에 열거되어 있는 디카르복시산 및 디아민 반응물들은 상세히 설명하면 다음과 같다.

a) Dimer Acid 3680-Hystrene 3680-80% Dimer Acid : 산가 190-197, 비누화값 191-199, 중화값 285-295, 단량체산 1% 이하, 25℃에서의 점성도(cSt) 8,000, 비누화 불가능분 1.0, 구성은 이합체 83%, 삼합체 17% 및 미량의 단량체로됨, 홍콩 셰필드 케미컬 인코로레이티드 제품으로, Hystrene은 등록상표임.

b) Dimer Acid 3675 CS-Hystrene 3675 CS-75% Dimer Acid : 단량체 3%, 산가 194-201, 비누화값 196-203, 중화값 279-289, 단량체산 3-4% 이하, 25℃에서의 점성도(cSt) 12000 비누화 불가능분 1.0, 구성은 단량체 3%, 이합체 85%, 삼합체 12%로 됨, 홍콩 셰필드 케미컬 인코로 포레이티드 제품으로 Hystrene은 등록상표임.

c) Empol 1014 Dimer Acid : 분자량 약 565의이합체산(C₃₆ 이염기산) 95%, 분자량 약 845의 삼합체산(C₅₄ 삼염기산) 4%, 및 분자량 약 282의 일염기산(C₁₈ 지방산) 1%의 조성을 갖는 중합성 지방산, 에머리공업사제품.

d) Westvaco Diacid 1525 : 장쇄 오일과 아크릴산의 디엘스-알더 반응생성물, 웨스트바코 코오포레이션 제품.

e) Westvaco Diacid 1550 : 약 10%의 모노산을 포함하는, 장쇄오일과 아크릴산의 디엘스-알더 반응생성물, 웨스트바코 코오포레이션 제품.

f) DBD-Dupont DBD-전형적으로 34wt%의 도데칸디오산, 50wt%의 운데칸디오산, 7wt%의 세바스산, 8.5wt%의 기타의 이염기산, 1wt%의 일염기산, 7.2wt%의 니트로 이염기산, 0.9wt%의 기타의 유기질소 화합물, 0.9wt%의 무기질소화합물, 0.5wt%의 물, 총질소함량 0.9wt%의 조성물을갖는 고분자량 이염기산(주로 C₁₁-C₁₂)들의 혼합물, 회백색의 박면상 고체, 연화점 85-95℃, 평균 분자량 215, 이. 아이. 듀폰 드 네무르 앤드 캄파니 인코포레이티드 제품.

g) Jeffamine D 230 : 평균 분자량이 약 230인, 일차아민 종결 폴리옥시프로필렌디아민. 텍사코 케미컬 캄파니제품.

h) Jeffamine D 400 : 평균 분자량이 약 400인, 일차아민 종결 폴리옥시프로필렌디아민. 텍사코 케미컬 캄파니 제품.

i) Jeffamine D 2000 : 평균 분자량이 약 2000인, 일차아민 종결 폴리옥시프로필렌 디아민, 텍사코 케미컬 캄파니제품.

j) Jeffamine ED 600 : 평균 분자량이 약 600인, 일차아민 종결 프로필렌옥사이드 캡트 폴리옥시에틸렌. 텍사코 케미컬 캄파니제품.

k) Jeffamine ED 900 : 평균 분자량이 약 900인, 일차아민 종결 프로필렌옥사이드 캡트 폴리옥시에틸렌. 텍사코 케미컬 캄파니제품.

l) Jeffamine ED 2001 : 평균 분자량이 약 2000인, 일차아민 종결 프로필렌 옥사이드 캡트 폴리옥시에틸렌. 텍사코 케미컬 캄파니제품.

m) Dow XA 1332 : 평균 분자량이 약 400인, 일차아민 종결 프로필렌옥사이드 캡트 폴리옥시에틸렌. 텍사코 케미컬 캄파니제품.

n) Dow XA 1333 : 평균 분자량이 약 600인, 일차아민 종결 프로필렌옥사이드 캡트 폴리옥시에틸렌. 텍사코 케미컬 캄파니제품.

실시예 번호	디카르복시산	디 아 민	폴리아미드회 평균 분자량
1	Dimer Acid 3680	Jeffamine ED-900	1,600
2	Dimer Acid 3680	Jeffamine ED-900	2,700
3	Dimer Acid 3680	Jeffamine ED-900	4,000
4	Dimer Acid 3680	Jeffamine ED-900	5,400
5	Dimer Acid 3680	Jeffamine ED-900	18,000
6	Dimer Acid 3680	Jeffamine D-230	2,600
7	Dimer Acid 3680	Jeffamine D-400	2,800
8	Dimer Acid 3680	Jeffamine D-2000	12,000
9	Dimer Acid 3680	Jeffamine ED-600	3,900
10	Dimer Acid 3680	Jeffamine ED-2001	9,300
11	Dimer Acid 1014	Jeffamine ED-900	8,200
12	Dimer Acid 1014	Jeffamine ED-2001	19,000
13	Dimer Acid 1014	Jeffamine D-400	9,900
14	Dimer Acid 1014	JeffDow XA 1332	6,500
15	Dimer Acid 3675	CS Dow XA 1333	10,400
16	Diacid 1550	Jeffamine ED-900	3,600
17	Diacid 1550	Jeffamine ED-2001	5,700
18	Diacid 1550	Dow XA 1332	4,400
19	Diacid 1550	Dow XA 1333	3,900
20	Diacid 1525	Jeffamine ED-900	4,600
21	Diacid 1525	Jeffamine ED-2001	5,900
22	Diacid 1525	Jeffamine ED-600	3,700
23	Diacid 1525	Jeffamine D-400	2,800
24	Diacid 1525	Dow XA 1333	8,000
25	도데칸디오산	Jeffamine ED-900	5,700
26	DBD	Jeffamine ED-600	2,600
27	아디프산	Jeffamine ED-600	4,300
28	아젤라산	Jeffamine ED-600	7,100
29	아젤라산	Jeffamine ED-900	4,600
30	아젤라산	Dow XA 1332	7,300
31	p-페닐렌디아세트산	Jeffamine ED-600	3,600
32	2,5-피리딜디카르복시산	Jeffamine ED-2001	3,100
33	테레프탈산	Jeffamine ED-900	5,000
34	사이클로헥신-1,4-디카르복시산	Jeffamine ED-600	4,200
35	헥사플로로보트렌 디카르복시산	Jeffamine ED-600	14,000
36	무수말레산	Jeffamine D-400	1,400
37	푸말산	Jeffamine D-400	1,400
38	푸말산	Jeffamine ED-900	3,200
39	디알리닐산	Jeffamine D-2000	5,100
40	테레프탈산	Jeffamine ED-600	2,100
41	테레프탈산	Jeffamine ED-400	2,800
42	대사론산	Jeffamine ED-900	8,300

[실시예 43-113]

본 실시예들은 본 발명에 따른 여러가지 수성작용유체 조성물들을 보여주는 것이다.

실시예 번호	폴리아미드 (실시예 번호)	폴리아미드 중량 (gm)	중량 (gm)					불의 중량 (gm)
			NaOH	KOH	NH ₄ OH	TEA ^o	MIPA ^o	
43	1	15				15		470
44	1	15					10.6	474.4
45	2	15				15		470
46	2	15					7.5	477.5
47	3	15				15		470
48	3	15		5.6				479.4
49	4	15				15		470
50	4	15		5.6				479.4
51	5	15				15		470
52	6	15				15		470
53	6	15	4.0					481
54	7	15				15		470
55	7	15		5.6				479.4

56	8	15		15		470
57	8	15			7.5	477.5
58	9	0.6		0.6		98.8
59	9	1.5		1.5		497
60	9	0		6		488
61	9	15		15		470
62	9	60		60		380
63	10	15		15		470
64	10	15		9.5		481.5
65	11	15		15		470
66	12	15		15		470
67	13	15		15		470
68	14	15		15		470
69	15	15		15		470
70	16	15		15		470
71	16	15		5.6		479.4
72	17	15		15		470
73	17	15				485
74	17	15		4.0		481
75	18	15		15		470
76	19	15		15		470
77	20	15		15		470
78	20	15				485
79	21	15		15		470
80	21	15		3.5		481.5
81	22	15		15		470
82	22	15		4.0		481
83	23	15		15		470
84	23	15			7.5	477.5
85	24	15		15		470
86	25	15		15		470
87	25	15		5.6		494
88	26	15		15		470
89	26	15			7.5	477.5
90	26	15			10.6	474.4
91	27	15		15		m470
92	27	15				485
93	27	15		5.6		479.4

94	28	15		15	470
95	28	15			10.6 474.4
96	29	15		15	470
97	29	15		3.5	481.5
98	30	15		15	470
99	31	15		15	470
100	31	15			10.6 474.4
101	32	15		15	470
102	32	15	4.0		481
103	33	15		15	470
104	33	15	4.0		481
105	34	15		15	470
106	35	15		15	470
107	36	15		15	470
109	38	15		15	470
110	39	15		15	470
111	40	15		15	470
112	41	15		15	470
113	42	15		15	470

- (1) : 트리에타놀아민
- (2) : 모노이소프로필아민
- (3) : 디에타놀아민

[실시에 114-184]

실시에 43-113의 조성물 각각 500g씩을 각각 3000g의 물로 희석한다. 결과의 희석조성물의 유희도를 다음 과정에 따라 시험하였다.

(테스트과정)

뿔기형의 고속도공공(high speed tool)로 88ft/min의 표면속도로 회전하는 벽두께 0.25인치의 SAE 1020 강철 튜브 끝에 힘을 가한다. 공구에 공급되는 힘은 튜브벽에 V홈을 깎아내기에 충분한 정도이다. 칩(chips)이 질삭면으로부터 두조각(뿔기형 공구의 각면으로부터 한조각씩)으로 쏟아져 나온다. 공작물(튜브)의 회전 및 공구에 공급된 힘 때문에 공구에 가해지는 합력을 산본 레코더(Sanborn Recorder)에 연결된 톨포스트 다이내모미터(tool post dynamometer)로 측정한다. 칩들이 공구등에 부착되는 것은 칩의 떨어져 나감이 차단되 결과 공작에 드는 힘의 증가 및 공작물 회전에 저항을 주게 된다. 질삭시험을 작업동안 공구와 칩의 접촉면에 시험유체를 계속 흘려주면서 행한다. 이동안에는 공구와 공작물과의 역학적 접촉이 일정하게 유지된다. 시험은 각각의 모든 절단면들을 따라 완전한 접촉이 이루어진 후에 행하며 3분간에 걸쳐 행한다.

각 조성물에 대한 시험결과는 다음과 같다.

실 시 예	조 성 물 명 (실시예 번호)	중 량 (lbs)	실 시 예	조 성 물 명 (실시예 번호)	중 량 (lbs)
114	43	454	150	79	454
115	44	458	151	80	468
116	45	368	152	81	458
117	46	411	153	82	487
118	47	353	154	83	471
119	48	490	155	84	487
120	49	308	156	85	460
121	50	472	157	86	394
122	51	318	158	87	459
123	52	408	159	88	381
124	53	498	160	89	437
125	54	400	161	90	394
126	55	503	162	91	487
127	56	415	163	92	501
128	57	389	164	93	488
129	58	480	165	94	473
130	59	426	166	95	487
131	60	306	167	96	459
132	61	307	168	97	498
133	62	319	169	98	445
134	63	394	170	99	415
135	64	457	171	100	483
136	65	316	172	101	503
137	66	390	173	102	524
138	67	373	174	103	445
139	68	308	175	104	491
140	69	307	176	105	473
141	70	406	177	106	443
142	71	481	178	107	448
143	72	433	179	108	419
144	73	392	180	109	480
145	74	523	181	110	388
146	75	383	182	111	483
147	76	406	183	112	385
148	77	401	184	113	471
149	78	419			

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 물, 및

(b) 폴리아미드가 동일분자내에 하나의 말단 카르복시기 및 하나의 말단 아민기를 가지며 중합도가 2-10인, 폴리옥사알킬렌디아민의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드 유도체 : 폴리아미드가 동일분자내에 하나의 말단 카르복시기 및 하나의 말단 아민기를 가지며 중합도가 2-10인, 폴리옥사알킬렌디아민의 수용성 또는 수분산성 폴리아미드 유도체의 수용성 또는 수분산성염 : 및 폴리아미드가 동일분자내에 하나의 말단 카르복시기 및 하나의 말단 아민기를 가지며 중합도가 2-10인, 폴리옥사알킬렌디아민의 수불용성 폴리아미드 유도체의 수용성 또는 수분산성염으로부터 선택된 윤활제 화합물을 포함하여 구성된 수성작용유체 조성물.

제10항에 있어서, R이 페닐렌라디컬인 것인, 수성작용유체 조성물.

청구항 16

제10항에 있어서, R이 이합화된 에틸렌계불포화 지방산(C_8-C_{26})의 양쪽 카르복시산기를 제거하여 얻은 2가 라디컬인 것인, 수성작용유체 조성물.

청구항 17

제6항에 있어서, 염이 폴리아미드의 말단 아민기의 염인 것인, 수성작용유체 조성물.

청구항 18

제4항에 있어서, 조성물중의 윤활제 화합물 함량이 0.01-99.9wt%인 것인, 수성작용유체 조성물.