



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2020년09월01일  
(11) 등록번호 10-2150740  
(24) 등록일자 2020년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 69/36 (2006.01) A61K 8/02 (2006.01)  
A61K 8/88 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)  
C08G 69/26 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)  
C08L 77/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 69/36 (2013.01)  
A61K 8/022 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7003154  
(22) 출원일자(국제) 2013년07월08일  
심사청구일자 2018년03월20일  
(85) 번역문제출일자 2015년02월05일  
(65) 공개번호 10-2015-0036411  
(43) 공개일자 2015년04월07일  
(86) 국제출원번호 PCT/FR2013/051624  
(87) 국제공개번호 WO 2014/006353  
국제공개일자 2014년01월09일

(73) 특허권자  
아르끄마 프랑스  
프랑스 에프-92700 팔롱브 뒤 데스티엔느 도르브 420  
(72) 발명자  
피노 캉땡  
프랑스 에프-27000 에브뢰 뒤 까미유 끌로델 13  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

(30) 우선권주장  
1256546 2012년07월06일 프랑스(FR)  
(56) 선행기술조사문헌  
US20090061227 A1  
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 수분산성 폴리아미드 분말

**(57) 요약**

본 발명은 다음과 같은 폴리아미드 입자 기재의 분말에 관한 것이다: 상기 폴리아미드가 폴리아미드의 아민 및 산 말단 총합에서 50 몰% 초과인 아민을 함유함; 상기 입자가 그의 표면 상에 인계 브뤼스테드산, 바람직하게는 인산에 의해 적어도 부분적으로 중화되어 있는 1 차 아민기를 보유함; 입자의 D50 이 100 nm 내지 50 μm, 바람직하게는 100 nm 내지 20 μm 의 범위임. 본 발명은 특히 상기 분말의 제조 방법 및 이를 함유하는 수성 분산액의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*A61K 8/88* (2013.01)  
*A61Q 19/00* (2013.01)  
*C08G 69/26* (2013.01)  
*C08J 3/12* (2013.01)  
*C08L 77/00* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011219756 A\*  
JP2007238880 A\*  
JP2003212713 A\*  
JP2009242518 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

이하의 것을 함유하는 균질 액체 조성물로서:

- 30 내지 90 중량% 의, 폴리아미드 입자 기재의 분말,
- 10 내지 70 중량% 의, 중성 또는 산성 pH 를 지닌 수성 매질,

상기 폴리아미드가 폴리아미드의 아민 및 산 말단의 총합 중 50 몰% 초과인 아민 말단을 함유하고;

상기 입자가 그의 표면 상에 인계 브린스테드산에 의해 적어도 부분적으로 중화되어 있는 1 차 아민기를 보유하고;

상기 입자의 D50 이 100 nm 내지 50  $\mu\text{m}$  의 범위이고;

상기 폴리아미드 입자 기재의 분말이, 회전타원체 형상이고, 다공성인 표면을 가지고, 중공인 폴리아미드 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는, 균질 액체 조성물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 폴리아미드가 이하의 단량체들: 4.6, 4.T, 5.6, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6, 6.6, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 6.T, 9, 10.6, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10.T, 11, 12, 12.6, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12.T, 및 이들의 혼합물 중 하나 이상을 함유하는 균질 액체 조성물.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 폴리아미드가 이하의 것으로부터 선택되는 하나 이상의 코폴리아미드를 함유하는 균질 액체 조성물: PA 6/6.6/12, PA 6/6.6/11/12, PA 6/12, PA 6.9/12, PA Pip.9/Pip.12/11, PA 6/IPD.6/12, PA IPD.9/12, PA6/MPMD.12/12, PA 6/6.12/12, PA 6/Pip.12/12, PA 6/6.6/6.10/6.I, PA 6.10/Pip.10/Pip.12, PA 6/11/12, PA Pip.12/12, PA IPD.10/12, PA Pip.10/12, PA 6/11, PA Pip.10/11/Pip.9, PA 6/6.6/6.10, 및 이들의 혼합물.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 이하의 것을 함유하는 것을 특징으로 하는 균질 액체 조성물:

- 30 내지 60 중량% 의, 상기 폴리아미드 입자 기재의 분말, 및
- 40 내지 70 중량% 의, 중성 또는 산성 pH 를 지닌 수성 매질, 상기 조성물은 계면활성제 부재 하에 안정한 수성 분산액을 형성함.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 중성 또는 산성 pH 를 지닌 상기 수성 매질이, 10 중량% 이하가 증점제로 대체될 수 있는 물을 함유하는 균질 액체 조성물.

#### 청구항 6

이하의 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 균질 액체 조성물의 제조 방법:

A- 폴리아미드, 물 및 인계 브린스테드 산 (산 P) 의 혼합물을 다음과 같은 조건에서 교반하여 에멀전을 형성하는 단계:

- 상기 폴리아미드가 폴리아미드의 아민 및 산 말단의 총합 중 50 몰% 초과인 아민 말단을 함유함,
- 몰비 [산 P]/[아민 말단] 가 0.1 내지 5 의 범위임;

- 혼합물의 총 중량 대비 폴리아미드의 중량에 의한 양은 0.5 내지 60% 임,
- 혼합물의 온도는 폴리아미드의 용점 초과임;
- 교반 속도 및 교반 시간은 안정한 균질 혼합물 형성에 충분하며, 교반 속도가 100 내지 5000 rev/min 의 범위 이고, 교반 시간이 5 분 내지 1 시간의 범위임;

B - 단계 A 에서 취득된 에멀전을 교반하면서 실온까지 냉각시켜 상기 폴리아미드 입자 기재의 분말의 수성 분산액이 취득되도록 하는 단계.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서, 단계 A 동안 다음과 같은, 균질 액체 조성물의 제조 방법:

- 상기 폴리아미드가 100  $\mu$ Eq/g 미만의 아민 말단을 함유하는 경우, 몰비 [산 P]/[아민 말단] 이 0.25 내지 5 의 범위임; 및
- 상기 폴리아미드가 100  $\mu$ Eq/g 이상의 아민 말단을 함유하는 경우, 몰비 [산 P]/[아민 말단] 이 0.1 내지 5 미만의 범위임.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서, 이하의 단계를 추가로 포함하는, 균질 액체 조성물의 제조 방법:

C - 단계 B 에서 취득되는 수성 분산액으로부터, 분리, 여과 및/또는 건조, 증발, 분사 건조에 의해 폴리아미드 입자 기재의 분말을 회수하는 단계.

**청구항 9**

제 6 항에 있어서, 이하의 단계를 추가로 포함하는, 균질 액체 조성물의 제조 방법:

D - 폴리아미드 입자 기재의 분말을 중성 또는 산성 수성 매질에 재분산시켜, 30 내지 90 중량% 의 폴리아미드 입자 기재의 분말을 함유하는 분산액이 취득되는 단계.

**청구항 10**

제 8 항에 있어서, 이하의 단계를 추가로 포함하는, 균질 액체 조성물의 제조 방법:

D - 폴리아미드 입자 기재의 분말을 중성 또는 산성 수성 매질에 재분산시켜, 30 내지 90 중량% 의 폴리아미드 입자 기재의 분말을 함유하는 분산액이 취득되는 단계.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 캔 코팅 (can coating), 이형지, 풀칠 (gluing), 표면 코팅, 와이어, 섬유, 필라멘트, 코일의 코팅, 필름 제작, 잉크, 페인트, 가호, 직물 피복, 윤활제, 핫 멜트 접착제 (HMA), 또는 복합재에서 사용되는 것을 특징으로 하는 균질 액체 조성물.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 화장품, 약제 또는 향수 제품 제조에 사용되는 것을 특징으로 하는 균질 액체 조성물.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드 입자의 코어가 하나 이상의 화장품, 약제 또는 향수 제품을 포함하는 것을 특징으로 하는 균질 액체 조성물.

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 이하 제품으로부터 선택되는 착색, 비착색 및/또는 투명 제품인 균질 액체 조성물:

- 인간 안면 및 인체용 메이크업 제품;

- 인간 안면 및 인체용 케어 제품;
- 모발용 제품;
- 향수 제품.

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 본 발명은 수분산성 폴리아미드 분말, 특별하게는 미세 폴리아미드 입자의 안정한 수성 분산액의 제조에 관한 것이다.
- [0002] "안정한 분산액" 은, 본 발명에서, 20℃ 의 온도에서 심지어 24 시간 후에도 그의 폴리아미드 입자가 응괴를 형성하지 않아 응집하지 않는 분산액을 의미한다. 그러나, 안정한 분산액의 분말 입자는 침강하게 될 수 있지만, 실온에서 단순한 교반에 의해 자발적으로 재분산될 수 있다.
- [0003] "수분산성" 이란 20℃ 의 온도에서 0.5 내지 90 중량% 의 범위의 농도로 물에 도입시 육안으로 균질인 용액이 수득될 수 있게 하는 폴리아미드 분말을 의미한다.
- [0004] "미세 입자" 는 50 μm 이하의 체적 중간값 직경 (이후 D50) 을 가진 입자를 의미한다.
- [0005] 본 발명의 맥락에서, "D50" 는 체적 평균 크기, 즉 시험하는 입자들의 집단을 정확히 둘로 나누는 입자 크기의 값에 해당한다. D50 은 표준 ISO 9276 - parts 1 to 6: "Representation of data obtained by granulometric analysis" 에 따라 측정된다.

**배경 기술**

- [0006] 수성 폴리아미드 분산액은 잉크, 코팅 필름, 식물 처리, 식물 피복, 종이의 처리, 페인트, 윤활제, 핫 멜트 접착제 (HMA) 에 널리 사용되고 있다. 그러한 수성 분산액은, 일반적으로 분말 또는 과립의 형태인, 공업 용도를 의도한 시판하여 입수가 가능한 폴리아미드로부터 출발하여 수득하기에 어려움이 있다. 기존 폴리아미드 분말은 있는 그대로 수성 매질에 직접 분산되지 아니하여, 안정한 균질 수성 분산액을 형성하지 못한다.
- [0007] 사실, 공지된 수성 폴리아미드 분산액의 제조 방법은 매우 번잡한 기술로, 에너지 면에서 비용이 많이 든다. 그러한 방법에서는, 폴리아미드를 용융시킨 후, 유기 용매(들) 및/또는 분산액(들)을 이용해, 예를 들어 특허 문헌 W09747686 또는 W09844062 에 기재된 바와 같은 다양한 방법에 의해 수성 매질에 분산시킨다. 특히, 고분자량인 폴리아미드는 다량의 유기 용매를 필요로 하며, 수성 매질에 분산시키기 어려운 극히 점성질인 용액을 형성한다.
- [0008] 나아가, 일반적으로 중축합에 의해 또는 개환에 의해, 폴리아미드의 제조 방법으로 인한 직접적인 에멀전 중합 공정에 의한 수성 매질 중 폴리아미드의 분산액 제조는 가능하지 않다. 따라서, 현재의 방법은 재석출

(reprecipitation) 또는 사후-에멀전화를 기반으로 한다. 재석출은 유기 용매에 폴리아미드를 녹이고, 입자 형태의 폴리아미드를 재석출시킨 후, 유기 용매를 수성 용매로 대체하는 것으로 이루어진다. 그러나, 그렇게 수득되는 입자의 크기는 안정한 분산액을 제공하기에는 너무 커서 (50  $\mu\text{m}$  을 초과하는 D50), 그러한 분산액을 잉크 및 페인트에 사용하기에는 장애가 된다. 사실, 그러한 분산액에서, 입자들은 응집하려고 하거나 또는 수성 매질 중에 응괴를 형성하려는 경향을 갖고 있고, 수성 분산액이 안정하지 않다. 결국, 유기 용매를 수성 매질로 대체하는 추가적인 단계가 폴리아미드 분말 제조를 위한 통상적인 공정을 번잡하게 만든다. 사후-에멀전화에서, 폴리아미드는 먼저 유기 용매에 녹여 용액을 제조하고, 이어서 폴리아미드 용액을 수성 매질 중의 에멀전화제와 혼합하고, 강력한 전단을 이용해 에멀전화시켜 폴리아미드의 수성 분산액을 형성한다. 그러나, 폴리아미드는 유기 용매에 거의 녹지 않기 때문에, 사후-에멀전화 방법은 그 생산성이 너무 낮아 경제적으로 가치있지는 않다. 나아가, 사후-에멀전화 방법은 다량의 유기 용매를 사용하기 때문에, 환경 오염의 요인이 된다. 마지막으로, 사후-에멀전화에 의해 수득되는 폴리아미드의 수성 분산액은 불가피하게 잔류하는 유기 용매 및 에멀전화제를 포함하게 된다.

[0009] 기존 기법은, 특히 폴리아미드의 농도가 수성 매질 중에 50중량%을 초과하는 경우, 안정한 수성 분산액이 높은 농도의 폴리아미드로 수득되도록 하지 않는다.

[0010] 잉크 및 페인트 분야에서 이용가능한 것은, 수성 분산액 중의 폴리아미드 입자가 50  $\mu\text{m}$  이하의 D50 를 지니도록 매우 미세해야만 한다. 잉크, 결합제 및 접착제에 보통 사용되는 폴리아미드의 수성 분산액은 지방산의 이량체 기체의 코폴리아미드의 미세한 입자를 포함하는 것이다. 특히 Henkel 사 특허 문헌 (US5804682) 에 기재되어 있는, 그것을 수득하는 방법이, 지방산 이량체 기체의 코폴리아미드를 (이소부탄올 유형의) "경질" 알코올 중에 용해시킨 후, 물, 계면활성제 및 증점제를 첨가해 에멀전을 형성한 후, 알코올을 증발시켜 지방산 이량체 기체의 COPA 의 수성 분산액을 회수하는 것을 필요로 한다. 지방산 이량체 기체의 COPA 의 그러한 수성 분산액은 안정하게 유지되기 위해서는 독성인 발암성 노닐페놀 기체의 계면활성제를 반드시 포함해야 한다. 여타 코폴리아미드에 비해, 지방산 이량체 기체의 코폴리아미드는 훨씬 덜 결정질이며, 낮은 화학 내성 (용매에 대한 내성) 및 낮은 모듈러스의 특별한 특징을 지니고 있으며, 매우 점착부여성이어서, 그러한 종류의 분산액을 이용하는 공정의 생산성을 떨어뜨린다. 지방산의 COPA 이량체는 단일 알코올 관능기 및 낮은 비점 (120°C 미만의 비점) 을 지닌 C1 내지 C6 경질 알코올에 가용성이다. 그러나, 지방산 이량체 이외의 COPA 는 단일 알코올 관능기를 지닌 그러한 유형의 경질 알코올, 예컨대 이소부탄올에 불용성이다. 따라서, 특히 US5804682 에 기재되어 있는 그러한 공정은 지방산의 그러한 COPA 이량체 보다도 더욱 결정질인 방대한 대다수의 폴리아미드에 대해서는 실현가능하지 않다.

[0011] 따라서, 지방산의 이량체 기체의 코폴리아미드 이외의 폴리아미드를 포함하는, 모든 유형의 폴리아미드를 이용한 수성 분산액을 공급할 것이 실제 필요하다.

[0012] 예를 들어, 특정 코폴리아미드는 "핫 멜트 접착제" (또는 HMA) 유형의 접착제로서 친속하는데, 즉 그들은 풀칠할 표면 상에 용융 상태로 퇴적되어 코폴리아미드의 고체 상태로의 냉각으로 접착된다. 그러한 COPA HMA 의 용점은 일반적으로 80 내지 190°C, 바람직하게는 100 내지 130°C 의 범위이다. 단량체의 조성 및 단량체간 중량비는 특히 상이한 담지체 상의 접착 특성 및 그러한 COPA 의 화학적 내성을 결정한다. COPA HMA 의 그러한 특성들은 직물 산업, 필름 제작, 필라멘트, 보일 (voile) 또는 스크린, 바니쉬, 페인트, 잉크 및 특히 COPA 의 미세 분말 형태인, 재료의 코팅에서 이미 활용된다. 그러나, 그러한 분말은 수분산성이 아니다. 나아가, 대기압에서의 분쇄 또는 심지어 Tg (중합체의 유리 전이 온도) 미만의 온도, 일반적으로 -100°C 에서의 극저온 분쇄를 이용하면, 60  $\mu\text{m}$  미만의 D50 을 지닌 COPA HMA 의 분말을 수득하는 것이 매우 어려운 것으로 증명되었다. 사실, 사용된 방법은 비용이 많이 드는 것으로, 매우 낮은 생산성을 지니고, 높은 손실을 수반하고, 분쇄 밀에서 여러번의 재순환 및 통과를 필요로 하고, 매우 시간소모적이며 에너지 소모적이며, 나아가 사별에 의한 분말의 선별을 필요로 한다. 이는 HMA 가 탄성이 되고 달구어져, 그의 분쇄를 특히 어렵게 만드는 경향성을 갖고 있다는 사실과 연관되어 있다.

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 특히 COPA, 예컨대 COPA HMA 의, 제형물에서 (단순한 혼입에 의해) 즉석에서 이용가능한 제조자의 사용을 용이하게 하는 수분산성 PA 분말 및 수성 폴리아미드 분산액의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명은 특히 그의 형태 (과립, 분말, 액체 (용융) 또는 고체 등) 와 무관하게 폴리아미드로부터 출발하여, 즉석에서 이용할 상기 폴리아미드 분말의 제조를 위한 (가능한 적은 단계를 포함하는) 단순한 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 놀랍게도, 본 출원은 브린스테드 산 (이후, "산 P" 로 줄여서 표현), 예컨대 인산의 폴리아미드 및 물의 혼합물에 대한 첨가가, 본 발명의 특정 조건 하에, 안정한 수성 폴리아미드 분산액을 제공하고, 심지어 수분산성의 특별한 특징을 지닌 폴리아미드의 미세 분말의 이례적 형태를 수득하도록 한다는 것을 보여주게 되었다.

**발명의 내용**

[0016] 본 명세서에서, 범위를 언급할 때 "내지 의 범위" 또는 "내지 를 포함하는/함유하는" 과 같은 유형의 표현은 범위의 한계값을 포함한다. 역으로, "사이" 라는 표현은 범위의 한계값을 제외한다.

[0017] 따라서, 본 발명은 다음과 같은 폴리아미드 입자 기재의 분말에 관한 것이다:

- [0018] - 상기 폴리아미드가 폴리아미드의 아민 및 산 말단 총합에서 50 몰% 초과와 아민 말단을 함유함;
- [0019] - 상기 입자가 그의 표면 상에 인계 브린스테드산, 바람직하게는 인산에 의해 적어도 부분적으로 중화되어 있는 1 차 아민기를 보유함;
- [0020] - 입자의 D50 이 100 nm 내지 50  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 100 nm 내지 20  $\mu\text{m}$  의 범위임.

[0021] "인계 브린스테드산" 은 인을 함유하고 있으며, 양성자, 즉  $\text{H}^+$  이온을 수성 매질 중에 내놓을 수 있는 임의의 산을 의미한다. 인계 브린스테드산은 특히 다음과 같은 산을 하나 이상 포함한다: 차아인산  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , 아인산  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , 인산  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 과인산  $\text{H}_3\text{PO}_5$  및 이들의 유도체, 예컨대 소듐 하이포포스파이트  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , 포타슘 하이포포스파이트  $\text{KH}_2\text{PO}_2$ , 및 이들의 혼합물. 바람직하게는, 인계 브린스테드산이 인산을 포함하고, 더욱 바람직하게는 인산  $\text{H}_3\text{PO}_4$  으로 이루어진다.

[0022] 유리하게는, 본 발명에 따른 상기 폴리아미드 분말이 하나 이상의 호모폴리아미드 및/또는 하나 이상의 코폴리아미드 (COPA) 를 함유한다.

[0023] 유리하게는, 상기 폴리아미드 분말이 4 내지 18 개의 탄소 원자를 포함하는 아미노카르복실산, 바람직하게는 알파,오메가-아미노카르복실산, 4 내지 36 개의 탄소 원자를 포함하는 디아민-이산 커플, 3 내지 18 개의 탄소 원자를 포함하는 락탐, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 함유한다.

[0024] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 폴리아미드 기재의 상기 입자는 하나 이상의 폴리아미드 및/또는 하나 이상의 코폴리아미드 및/또는 이들의 혼합물을 함유한다.

[0025] 본 발명의 맥락에서 폴리아미드 (호모폴리아미드 또는 코폴리아미드) 는 락탐, 아미노산 및/또는 이산의 디아민과의 축합 생성물을 의미하며, 일반적으로 아미드기에 의해 함께 결합되어 있는 단위체 또는 단량체에 의해 형성되는 임의의 중합체이다.

[0026] 본 발명에서 폴리아미드의 분말 설명에서 용어 "단량체" 는 "반복 단위체" 의 맥락에서 이해되어야 한다. 특별한 경우는 폴리아미드의 반복 단위체가 이산의 디아민과의 회합으로 이루어지는 경우이다. 이는 단량체에 해당하는 디아민 및 이산의 회합, 즉 디아민-이산 커플 (동몰량) 이다. 이것은 개별적으로 이산 또는 디아민이 오직 1 개의 구조 단위체라서, 그 자체로는 중합하기에 불충분하다는 사실에 의해 설명된다. 본 발명에 따른 분말 입자가 "공단량체" 로 지칭되는, 즉 하나 이상의 단량체 및 하나 이상의 공단량체 (처음 언급한 단량체와 상이한 단량체) 의 둘 이상의 상이한 단량체를 함유하는 경우, 그들은 COPA 로 약어로 표기한 코폴리아미드와 같은 공중합체를 함유한다.

[0027] 코폴리아미드 (COPA 로 약어표기) 는 이하에서 선택되는 둘 이상의 상이한 단량체의 중합 생성물을 의미한다:

- [0028] - 아미노산 또는 아미노카르복실산 유형의 단량체, 및 바람직하게는 알파,오메가-아미노카르복실산;
- [0029] - 주된 고리 상에 3 내지 18 개의 탄소 원자를 갖고 있으며, 치환가능한 락탐 유형의 단량체;
- [0030] - 4 내지 36 개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 18 개의 탄소 원자를 지닌 지방족 디아민 및 4 내지 36 개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 18 개의 탄소 원자를 지닌 디카르복실산 사이의 반응 결과로 제공되는 "디아민-이산" 유형의 단량체; 및
- [0031] - 아미노산 유형의 단량체와 락탐 유형의 단량체 사이의 혼합물의 경우, 상이한 탄소 갯수를 지닌 단량체와 이들의 혼합물.

- [0032] 아미노산 유형의 단량체:
- [0033] 알파,오메가-아미노산의 예시로서, 4 내지 18 개의 탄소 원자를 지닌 것, 예컨대 아미노카프로산, 7-아미노헵탄산, 11-아미노운데칸산, N-헵틸-11-아미운데칸산 및 12-아미노도데칸산을 언급할 수 있다.
- [0034] 락탐 유형의 단량체:
- [0035] 락탐의 예시로서, 주된 고리에 3 내지 18 개의 탄소 원자를 갖고 있으며, 치환가능한 것을 언급할 수 있다. 예를 들어,  $\beta, \beta$ -디메틸프로피오락탐,  $\alpha, \alpha$ -디메틸프로피오락탐, 아밀로락탐, 락탐 6 로도 지칭되는 카프로락탐, 락탐 8 로도 지칭되는 카프릴락탐, 외난토락탐 및 락탐 12 로도 지칭되는 라우릴락탐을 언급할 수 있다.
- [0036] "디아민-이산" 유형의 단량체:
- [0037] 디카르복실산의 예시로서, 4 내지 36 개의 탄소 원자를 가진 산을 언급할 수 있다. 예를 들어, 아디프산, 세박산, 아젤라산, 수베르산, 이소프탈산, 부탄디오산, 1,4-시클로헥실디카르복실산, 시클로헥실디카르복실산, 테레프탈산, 술폰이소프탈산의 소듐 염 또는 리튬 염, 이량체화된 지방산 (그러한 이량체화된 지방산은 이량체 함량이 98% 이상이며, 바람직하게는 수소첨가되어 있음) 및 도데칸디오산  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ , 및 테트라데칸디오산이 있다.
- [0038] 더욱 특별하게는, 지방산 이량체 또는 이량체화된 지방산은 지방산 (일반적으로, 18 개의 탄소 원자를 포함하며, 종종 올레산 및/또는 리놀레산의 혼합물임) 의 이량체화 반응 생성물을 의미한다. 바람직하게는, 0 내지 15% 의 C18 모노산 (monoacid), 60 내지 99% 의 C36 이산 (diacid), 및 0.2 내지 35% 의 삼산 (triacid) 또는 C54 이상의 다가산 (polyacid) 을 함유하는 혼합물이다.
- [0039] 디아민의 예시로서, 아릴 및/또는 포화 고리일수 있는, 4 내지 36 개 원자, 바람직하게는 4 내지 18 개 원자를 지닌 지방족 디아민을 언급할 수 있다. 예시로서, 헥사메틸렌디아민, 피페라진 ("Pip" 로 약어표기), 아미노에틸렌피페라진, 테트라메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 1,5-디아미노헥산, 2,2,4-트리메틸-1,6-디아미노헥산, 디아민 폴리올, 이소포론 디아민 (IPD), 메틸 펜타메틸렌디아민 (MPMD), 비스(아미노시클로헥실)메탄 (BACM), 비스(3-메틸-4 아미노시클로헥실)메탄 (BMACM), 메타-자일릴디아민 및 비스-p 아미노시클로헥실메탄을 언급할 수 있다.
- [0040] "디아민-이산" 유형의 단량체의 예시로서, 헥사메틸렌디아민의 C6 내지 C36 이산, 특히 다음과 같은 단량체와의 축합 결과 제공되는 것을 언급할 수 있다: 6.6, 6.10, 6.11, 6.12, 6.14, 6.18. 데칸디아민의 C6 내지 C36 이산, 특히 다음과 같은 단량체와의 축합 결과 제공되는 것을 언급할 수 있다: 10.10, 10.12, 10.14, 10.18.
- [0041] 바람직하게는, 본 발명의 폴리아미드 분말은 이하와 같은 단량체들: 4.6, 4.T, 5.6, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6, 6.6, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 6.T, 9, 10.6, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10.T, 11, 12, 12.6, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12.T, 및 이들의 혼합물 중 하나 이상을 함유하는 폴리아미드 및 코폴리아미드; 특별하게는 PA 11, PA 12, PA 10.10, PA 6, PA 6.10, PA 10.12, PA 6.14 및/또는 PA 6.6/6, PA 6/12, PA 11/10.10, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 폴리아미드를 함유한다.
- [0042] 상기 기재된 다양한 유형의 단량체로부터 형성되는 코폴리아미드의 예시로서, 둘 이상의 알파,오메가-아미노카르복실산 또는 2 개의 락탐 또는 1 개의 락탐 및 1 개의 알파,오메가-아미노카르복실산의 축합 결과로 제공되는 코폴리아미드를 언급할 수 있다. 나아가, 하나 이상의 알파,오메가-아미노카르복실산 (또는 1 개의 락탐), 1 개 이상의 디아민 및 1 개 이상의 디카르복실산의 축합 결과로 제공되는 코폴리아미드를 언급할 수 있다. 나아가, 지방족 디아민의, 지방족 디카르복실산 및, 앞서 언급한 것과 상이한 지방족 디아민 및 앞서 언급한 것과 상이한 지방족 이산으로부터 선택되는 하나 이상의 여타 단량체와의 축합 결과로 제공되는 코폴리아미드를 언급할 수 있다.
- [0043] 코폴리아미드의 예시로서, 카프로락탐 및 라우릴락탐의 공중합체 (PA 6/12), 카프로락탐, 헥사메틸렌디아민 및 아디프산의 공중합체 (PA 6/6.6), 카프로락탐, 라우릴락탐, 헥사메틸렌디아민 및 아디프산의 공중합체 (PA 6/12/6.6), 카프로락탐, 헥사메틸렌디아민 및 아젤라산, 11-아미노데칸산, 및 라우릴락탐의 공중합체 (PA 6/6.9/11/12), 카프로락탐 및 아디프산, 헥사메틸렌디아민, 11-아미노데칸산 및 라우릴락탐의 공중합체 (PA 6/6.6/11/12), 헥사메틸렌디아민, 아젤라산 및 라우릴락탐의 공중합체 (PA 6.9/12), 카프로락탐 및 11-아미노데칸산의 공중합체 (PA 6/11), 라우릴락탐 및 카프릴락탐의 공중합체 (PA 12/8), 카프릴락탐 및 카프로락탐의 공중합체 (PA 8/6), 라우릴락탐 및 카프릴락탐의 공중합체 (PA 12/8), 라우릴락탐 및 11-아미노데칸산의 공중합체

(PA 12/11) 를 언급할 수 있다.

- [0044] 유리하게는, 본 발명에 따른 조성물에 사용되는 COPA 는 적어도 부분적으로는 생물공급원의 원료로부터 취득된다.
- [0045] 용어 재생가능한 기원의 원료 또는 생물공급원의 원료는, 생물공급원의 탄소 또는 재생가능한 기원의 탄소를 함유하는 재료를 의미한다. 사실, 화석 원료로부터 유도되는 재료와는 대조적으로, 재생가능한 원료로 이루어진 재료는 <sup>14</sup>C 를 포함한다. "재생가능한 기원의 탄소 함량" 또는 "생물공급원의 탄소 함량" 은 표준 ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) 및 ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04) 을 적용하여 결정된다. 예시로서, 폴리아미드 11 기재의 COPA 는 적어도 부분적으로는 생물공급원 원료로부터 유도되며, <sup>12</sup>C/<sup>14</sup>C 동위원소 비율이  $1.2 \times 10^{-14}$  이상인 것에 해당하는, 1% 이상의 생물공급원 탄소 함량을 지니고 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 COPA 는 <sup>12</sup>C/<sup>14</sup>C 동위원소 비율이  $0.6 \times 10^{-12}$  이상인 것에 해당하는, 전체 탄소 중량에 대해 50 중량% 이상의 생물공급원 탄소를 함유한다. 그러한 함량은 유리하게는, 재생가능한 기원의 원료로부터 전부 유도되는 COPA 의 경우, <sup>12</sup>C/<sup>14</sup>C 동위원소 비율이  $1.2 \times 10^{-12}$  인 것에 해당하는, 특히 100% 까지의 더 높은 함량이다.
- [0046] 재생가능한 기원의 아미노산의 예시로서, 다음과 같은 것을 언급할 수 있다: 피마자유로부터 제조된 11-아미노데칸산, 예를 들어, 피자마유로부터 제조된 12-아미노도데칸산, 예를 들어 올레산의 복분해에 의해 취득되는 테실렌산으로부터 제조되는 10-아미노데칸산, 예를 들어 올레산으로부터 제조되는 9-아미노노난산.
- [0047] 재생가능한 기원의 이산의 예시로서, 분자 (Cx) 에서 탄소 갯수 x 인 관능기를 언급할 수 있다:
- [0048] - C4: 예를 들어 글루코오스 유래의 숙신산;
- [0049] - C6: 예를 들어 글루코오스 유래의 아디프산;
- [0050] - C7: 예를 들어 피마자유 유래의 헵탄디오산;
- [0051] - C9: 예를 들어 올레산 유래 (오존분해) 의 아젤라산;
- [0052] - C10: 예를 들어 피마자유 유래의 세박산;
- [0053] - C11: 피마자유 유래의 운테칸디오산;
- [0054] - C12: 도데칸산의 생물발효 유래의 도데탄디오산 = 예를 들어 라우르산 (풍부 오일: 캐비지 야자 오일 및 코코넛 오일);
- [0055] - C13: 예를 들어 유채에서 일어나는 (오존분해) 에루크산 유래의 브래실산;
- [0056] - C14: 예를 들어 미리스트산의 생물발효에 의한 테트라데칸디오산 (풍부 오일: 캐비지 야자 오일 및 코코넛 오일);
- [0057] - C16: 예를 들어 팔미트산 (주로 야자 오일에 있음) 의 생물발효에 의한 헥산데칸디오산;
- [0058] - C18: 예를 들어 스테아르산 (모든 식물성 오일에 약간씩, 그러나 동물 지방에 주로 있음) 의 생물발효에 의해 취득되는 옥타데칸디오산;
- [0059] - C20: 예를 들어 아라키드산 (주로 유채 오일에 있음) 의 생물발효에 의해 취득되는 에이코산디오산;
- [0060] - C22: 예를 들어 운테실렌산 (피마자유) 의 복분해에 의해 취득되는 도코산디오산;
- [0061] - C36: Kraft 공정에 의해 변환되는 수지성 물질의 부산물로부터 취득되는 지방산 이량체.
- [0062] 재생가능한 기원의 디아민의 예시로서, 분자 (Cx) 에서의 탄소 갯수 x 의 함수로서 이하의 것을 언급할 수 있다:
- [0063] - C4: 숙신산의 아민화에 의해 취득되는 부탄디아민;
- [0064] - C5: 펜타메틸렌디아민 (라이신 유래);
- [0065] 및 상기 언급된 재생가능한 기원의 이산의 아민화에 의해 취득되는 디아민에 대한 기타의 것.
- [0066] 완전 재생가능한 기원의 코폴리아미드는 상기 언급된 것들과 같은 다양한 단량체들 (재생가능한, 재생불가능한 또는 혼합된) 의 중합의 결과로 취득되는 코폴리아미드를 의미한다. 이는 예를 들어 COPA 6.6/10.10 의 경우

인데, 여기서 "6.6" 단량체는 재생불가능한 기원의 것이며, "10.10" 단량체는 재생가능한 기원의 것이다.

- [0067] 본 발명에 따른 조성물에 포함되는 완전 재생가능한 기원의 코폴리아미드는, 다양한 단량체, 예컨대 상기 언급된 것들, 예를 들어 이하에 언급되는 것들의 중합 결과로 제공되는 코폴리아미드를 의미한다: PA 11/10.10, PA 11/10.36, PA 10.10/10.36, 11-아미노운데칸/N-헵탈-11-아미노운데칸 코폴리아미드 등.
- [0068] 유리하게는, 하나 이상의 하기 코폴리아미드가 본 발명의 조성물 또는 방법에 사용된다:
- [0069] - PA 6/6.6/12, 여기서 해당 단량체의 중량비는 (백분율로): 40/20/40, 35/20/45, 45/35/20, 30/30/40, 22/18/60, 40/25/35 일 수 있음;
- [0070] - PA 6/6.6/11/12, 여기서 해당 단량체의 중량비는 (백분율로) 다음과 같을 수 있음: 30/15/10/45, 30/20/20/30, 또는 15/25/25/35;
- [0071] - 중량비 70/30 의 PA 6/12;
- [0072] - 중량비 30/70 의 PA 6.9/12;
- [0073] - 중량비 15/70/15 의 PA Pip.9/Pip.12/11;
- [0074] - 중량비 20/15/65 의 PA 6/IPD.6/12;
- [0075] - 중량비 20/80 의 PA IPD.9/12;
- [0076] - 중량비 27/33/33 의 PA6/MPMD.12/12;
- [0077] - 중량비 30/30/40 의 PA 6/6.12/12;
- [0078] - 중량비 30/20/50 의 PA 6/Pip.12/12;
- [0079] - 중량비 25/21/25/30 의 PA 6/6.12/11/PEG.12;
- [0080] - 중량비 14/14/42/30 의 PA 6.10/11/PEG.10;
- [0081] - 중량비 40/10/40/10 의 PA 6/6.6/6.10/6.1;
- [0082] - 중량비 20/40/40 의 PA 6.10/Pip.10/Pip.12;
- [0083] - 중량비 10/36/54 의 PA 6/11/12;
- [0084] - 중량비 35/65 의 PA Pip.12/12;
- [0085] - 중량비 80/20 의 PA IPD.10/12;
- [0086] - 중량비 72/28 의 PA Pip.10/12;
- [0087] - 중량비 50/50 의 PA 6/11;
- [0088] - 중량비 65/30/5 의 PA Pip.10/11/Pip.9;
- [0089] - 중량비 35/30/35 의 PA 6/6.6/6.10.
- [0090] 코폴리아미드의 예시로서, 상품명으로 ARKEMA 사의 Platamid® 및 Platamid®Rnew, Evonik 사의 Vestamelt®, EMS 사의 Griltex® 로 판매되는 것을 언급할 수 있다.
- [0091] 바람직하게는, 본 발명에 사용되는 폴리아미드는 이하로부터 선택되는 하나 이상의 코폴리아미드를 함유한다: PA 6/6.6/12, PA 6/6.6/11/12, PA 6/12, PA 6.9/12, PA Pip.9/Pip.12/11, PA 6/IPD.6/12, PA IPD.9/12, PA6/MPMD.12/12, PA 6/6.12/12, PA 6/Pip.12/12, PA 6/6.6/6.10/6.1, PA 6.10/Pip.10/Pip.12, PA 6/11/12, PA Pip.12/12, PA IPD.10/12, PA Pip.10/12, PA 6/11, PA Pip.10/11/Pip.9, PA 6/6.6/6.10, 및 특히 상기 정의된 중량비의 것들, 및 그러한 코폴리아미드의 혼합물.
- [0092] 본 발명에 따른 그런 폴리아미드의 말단 또는 사슬 말단은 주로 아민 말단이다. 그의 합성 동안 다중관능성 화합물 및 사슬제한제, 일반적으로 단일관능성 화합물을 이용하여 폴리아미드의 말단을 이용하여 폴리아미드의 말단을 채택하는 것이 가능하다.
- [0093] 다중관능성 화합물은 2 개 초과 의 산 및/또는 아민 관능기를 지닌 화합물을 의미한다. 예시로서 디에틸렌

트리아민 (DETA); 폴리에테르트리아민, 예컨대 Jeffamine T403; 비스(헥사메틸렌)트리아민; EDTA; 벨리트산을 언급할 수 있다.

- [0094] 사슬 제한 화합물은 1 개의 산 또는 아민 반응성 관능기, 예컨대 아세트산, 라우르산, 운데실렌산, 라우릴아민을 지닌 단일관능성 화합물을 의미한다.
- [0095] 주로 아민 사슬 말단을 지닌 본 발명에 따른 (코)폴리아미드를 획득하기 위해 바람직하게는 모노아민 및/또는 디아민 화합물이 사용된다. 특히, 본 발명에 사용되는 그러한 (코)폴리아미드의 합성 동안에는, 과량의 아민 관능기를 이용한 축합 반응이 일어난다.
- [0096] 유리하게는, Philips XL30FEG SEM 기기 상에서 주사 전자 현미경으로 관찰된 도 1 및 2 에서의 사진에 제시된 것과 같이 본 발명의 폴리아미드 분말은 이하의 것을 동시에 지닌 입자를 함유한다:
- [0097] - 회전타원체 형상,
- [0098] - 천공되어 있거나 또는 다공성인 표면 또는 입자 벽,
- [0099] - 바람직하게는 중공, 즉 입자의 코어 (또는 중심부) 가 비어있음.
- [0100] 바람직하게는, 본 발명에 따른 분말은 입자들의 총 중량에 대해 5% 이상, 바람직하게는 15% 이상, 바람직하게는 30% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 또는 심지어 70% 이상, 또는 더욱이 90 중량% 의 중공 입자를 함유한다.
- [0101] 유리하게는, 본 발명의 입자의 코어는 하나 이상의 화장용, 약제용 또는 향수제조용 제품을 함유한다. 본 발명에 따른 분말의 그러한 특별한 중공 형상은 그들이 표면 상에서 뿐만 아니라 깊이까지, 심지어 입자의 코어에까지 함침되도록 하며, 표면에서만 다공성인 선행기술의 분말보다 더 많은 양의 제품을 포함하도록 한다.
- [0102] 본 명세서에서, 분말의 미립자측정은 Coulter®LS230 기기 상에서 레이저 회절에 의해 표준 ISO 9276 에 따라 측정된다.
- [0103] 분말의 화학적 특징과 관련하여, 아민 말단의 백분율은 바람직하게는 퍼클로르산을 이용해 전위차기록 검정 (산-염기) 에 의해 측정된다.
- [0104] 폴리아미드 분말이 물에 실온에서 분산되어 단순한 교반에 의해 우윳빛 액체를 형성한다면, 폴리아미드 분말의 입자 표면 상의 1 차 아민기가 특히 인계 브뤼스테인산, 예컨대 인산에 의해 적어도 부분적으로 중화되었는지 여부가 확인된다. 다르게는, 특히 분말이 교반시 물과 우윳빛 외관의 액체를 형성하지 않고, 교반에도 불구하고 용기 바닥에 침강한다면, 분말 표면 상의 1 차 아민은 부분적으로도 중화되지 않은 것이다.
- [0105] 본 발명에 따른 분말의 물리화학적 특성은 그것이 물과 같은 중성 또는 산성 pH 의 수성 매질에 분산가능하며, 상기 매질이 1 내지 7, 바람직하게는 4 내지 6.5 의 pH 를 지니며, 균질 조성물 또는 안정한 분산액을 형성함을 의미한다.
- [0106] 중성 또는 산성 pH 를 지닌 수성 매질은, 본 발명의 맥락에서, 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 바람직하게는 100% 의 물을 함유하며, pH 가 1 내지 7, 바람직하게는 4 내지 6.5 인 임의의 액체 매질을 의미한다. 물은 그의 정제 정도, 가열 여부 등에 따라 연수, 탈이온수, 증류수, 탈미네랄수 및/또는 멸균수일 수 있다.
- [0107] 수성 매질은 추가로, 바람직하게는 탄소 사슬의 탄소 개수가 6 을 초과하지 않는 수산화성 알코올, 예컨대 에탄올 또는 이소프로판올을 추가로 함유할 수 있다. 그러한 알코올의 물과의 단순 혼합에 의해 획득되는 알코올계 용액이 또한 수성 매질에 사용되며; 글리콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜; 폴리올, 예컨대 글리세롤 또는 글리세린, 소르비톨, 소르비톨 시럽이 사용될 수 있다.
- [0108] 폴리옥시에틸렌 글리콜 (PEG) 이 또한 상기 수성 매질에서 용매로 이용될 수 있다. 카르복시비닐 중합체 (카르보머 또는 Carbopol), 시아노아크릴 중합체; 탄수화물 화합물, 예컨대 조류로부터 추출되는 다당류 (알기네이트, 카라기난), 목재로부터 추출되는 다당류 (셀룰로오스 및 그의 유도체), 나무의 수액으로부터 추출되는 다당류 (아라비아 검, 트라라간트), 종자 또는 씨로부터 추출되는 다당류 (펙틴, 구아 검, 캐립 검, 전분), 잎으로부터 추출되는 다당류 (알로에 겔); 당단백질 또는 프로테오글리칸; 탄수화물 에스테르 및 에테르가 또한, 특히 수성 매질의 증점제 또는 겔화제로서, 수성 매질의 조성물에 포함될 수 있다.
- [0109] 유리하게는, 보존제, 친수성 에멀전화제, 착색제, 습윤제, 겔화제, 친수성 활성화제 및 임의의 여타 친수성 화

장제가 상기 수성 매질의 조성물에 포함될 수 있다.

- [0110] 본 발명은 특히 이하의 것을 함유하는 균질 액체 조성물에 관한 것이다:
- [0111] - 0.5 내지 90 중량%의 상기 정의된 분말,
- [0112] - 10 내지 99.5 중량%의 중성 또는 산성 pH의 수성 매질.
- [0113] 유리하게는, 조성물은 이하의 것을 함유한다:
- [0114] - 0.5 내지 60 중량%의 본 발명의 분말, 및
- [0115] - 40 내지 99.5 중량%의 중성 또는 산성 pH의, 바람직하게는 1 내지 7, 더욱 바람직하게는 4 내지 6.5의 pH를 지닌 수성 매질. 바람직하게는, 수성 매질은 물이고, 상기 조성물은 계면활성제 없이 안정한 수성 분산액을 형성한다.
- [0116] 본 발명에 따른 수성 분산액은 분산액 중의 폴리아미드의 농도에 따라 다양한 정도의, 그러나 언제나 균질의 우윳빛 외관을 지닌, 육안으로 균질 형태를 갖고 있다. 표현 "균질 액체 조성물"은 분말 및 수성 매질이 교반 후 육안으로 구분불가함을 의미한다. 조성물이 균질이면, 오직 액체만이 관찰될 수 있다.
- [0117] 본 발명에 따른 분말의 수성 분산액의 그러한 특성은 계면활성제 없이도, 심지어 폴리아미드의 높은 농도, 예를 들어 분산액 총 중량에 대해 60 내지 70 중량%의 폴리아미드일 경우에도 확인된다.
- [0118] 본 발명의 분말 및 수성 분산액은 특히 산성 pH에서의 작업이 바람직한 특정 분야, 특히 식물 및 복합체에 특별히 적합하여, 식물에서 폴리아미드의 더 나은 접착을 보장하게 된다.
- [0119] 본 발명의 수성 분산액은 또한 피부에 적합한 중성 또는 산성 pH, 바람직하게는 5.5 내지 6.5의 pH를 필요로 하는 화장품의 제형물에 적합하다.
- [0120] 본 발명에 따른 폴리아미드 분말 덕분에, 제조사에서는 물에 혼입시킬 수 있는 분말 또는 과립 형태로 판매되는 폴리아미드 형태를 사전에 채택할 필요가 없다.
- [0121] 바람직하게는, 중성 또는 산성 pH를 지닌 상기 수성 매질은, 그의 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 바람직하게는 2% 이하, 바람직하게는 0%를 증점제로 대체할 수 있는 물을 함유한다. 제조사에서 보통 사용하는 입자의 증점제가 사용될 수 있다. 증점제는 중력의 영향 하에 분산된 폴리아미드 입자의 하향 이동을 둔화시킨다. 따라서, 이는 입자의 침강을 방지한다. 예를 들어, 특히 화장품 분야에서, 수성 연속상의 증점제는 일반적으로 식물 기원인 물질; 조류 추출물 (알기네이트) 또는 종자 추출물 (갈락토만난, 펙틴) 및 합성 기원의 것 (카르보머 = Carbopol)이다.
- [0122] 본 발명은 또한 이하의 단계를 포함하는, 본 발명에 따른 폴리아미드 분말의 제조 방법에 관한 것이다:
- [0123] A- 이하 조건에서 폴리아미드, 물 및 바람직하게는 인산 ( $H_3PO_4$ )을 함유하는 인계 브뤼스테드산 (산 P)의 혼합물을 교반하여 에멀전을 형성하는 단계:
- [0124] - 상기 출발 폴리아미드가 폴리아미드의 아민 및 산 말단의 총 갯수에서 50 몰%을 초과하는 아민을 함유함,
- [0125] - 몰비 [산 P]/[아민 말단]이 0.1 내지 5 미만, 바람직하게는 0.25 내지 5, 바람직하게는 0.5 내지 3, 바람직하게는 2 내지 3의 범위임,
- [0126] - 혼합물의 총 중량 대비 폴리아미드의 양은 0.5 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 또는 더욱 바람직하게는 30 내지 40 중량%임,
- [0127] - 혼합물의 온도는 폴리아미드의 용점을 상회함;
- [0128] - 교반 속도 및 교반 시간은 안정한 균질 혼합물을 형성하기에 충분하며, 즉 물에 분산되어 있는 용융 폴리아미드 액체의 에멀전의 D50는 100 nm 내지 50  $\mu$ m임, 이어서
- [0129] B - 교반하면서 단계 A에서 수득한 에멀전을 실온 (즉, 5 내지 50°C의 온도)으로 냉각시켜, 본 발명에 따른 폴리아미드 입자의 수성 분산액을 수득하는 단계.
- [0130] 단계 A의 모든 조건이 지켜지면, 교반은 용융 폴리아미드의 에멀전을 제공하게 되며, 이어서 안정한 분산액을 제공하게 된다. 그렇지 않으면, 교반에도 불구하고, 에멀전은 수득되지 않아, 상기 조건을 만족하지 않게

된다.

- [0131] 단계 A 에서, 몰비 [산 P]/[아민 말단] 은 일반적으로 0.1 내지 5 미만의 범위이다. 그러나, 하기의 바람직한 조건을 유의해야 한다:
- [0132] - 몰비 [산 P]/[아민 말단] 은 바람직하게는, 특히 상기 폴리아미드가 100  $\mu\text{Eq/g}$  미만의 아민 말단을 포함하는 경우, 0.25 내지 5 이며, 본 발명의 실시예 1 의 테스트 2 내지 5 에서의 경우에도 그러하다; 그리고
- [0133] - 몰비 [산 P]/[아민 말단] 은 바람직하게는 그러한 값 미만이고, 본 발명의 실시예 2 에서의 테스트에서의 경우와 같이 상기 폴리아미드가 폴리아미드의 그램 당 100  $\mu\text{Eq/g}$  이상의 아민 말단을 포함하는 경우, 0.1 (포함되는 값) 내지 5 미만 (5 은 제외) 의 더 넓은 범위로 존재할 수 있다.
- [0134] 출발 폴리아미드의 형태는 단계 A 에서 중요한 것은 아닌데, 이는 그것이 혼합 동안에는 용융되어 있기 때문이다. 결과적으로, 임의의 형태가 출발 폴리아미드용으로 고려될 수 있다. 용융 및 혼합에 대한 시간을 줄이기 위해, 출발 폴리아미드는 바람직하게는, 일반적으로 60  $\mu\text{m}$  내지 수 밀리미터인 그의 입자 크기와 무관하게, 미세하게 나누어진 형태, 특히 과립, 분말, 섬유 등의 형태로 존재한다.
- [0135] 바람직하게는, 폴리아미드는 분 당 100 내지 5000 회전, 바람직하게는 1000 rev/min 내지 2000 rev/min, 바람직하게는 500 rev/min 내지 1500 rev/min 의 교반을 취해 본 발명의 방법에 포함된다. 예를 들어, Rushton <sup>®</sup> 인 제품 또는 그와 동등한 물품인, 블레이드, 프로펠러 또는 디스크 교반기 또는 터빈이 사용된다. 바람직하게는, 교반 속도가 100 내지 5000 rev/min 의 범위이며, 교반 시간이 5 분 내지 1 시간의 범위, 바람직하게는 10 내지 30 분의 범위이다.
- [0136] 유리하게는, 본 발명의 방법은 추가로 이하의 단계를 포함한다:
- [0137] C - 특히 분리, 여과 및/또는 건조, 증발, 분사 건조에 의해, 단계 B 에서 수득된 수성 분산액으로부터 폴리아미드 입자를 회수하는 단계.
- [0138] 유리하게는, 본 발명의 방법이 추가로 이하의 단계를 포함한다:
- [0139] D - PA 입자를 중성 또는 산성 수성 매질에 재분산시켜, 0.5 내지 90 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 70 중량%의 PA 입자를 함유하는 분산액을 수득하는 단계.
- [0140] 본 발명은 분말의 경우 좁은 입도분석의 분포, 미세한, 균질 분산액의 특성, 막형성 특성, 매트릭스, 특히 폴라 매트릭스를 갖고 접착, 상용성 및 친화성의 특성을 동시에 필요로 하는 모든 적용에 있어서의 본 발명의 분말 또는 조성물의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 분말 및 분산액의 적용 중에서도, 특히 캔 코팅 (can coating), 이형지, 풀칠, 직물 피복, 표면 코팅, 와이어, 섬유, 필라멘트, 코일의 코팅, 필름 제작, 미세한 풀칠, 잉크 및 페인트, 가호 (size), 직물 처리, 직물 피복, 종이의 처리, 윤활제, 핫 멜트 접착제 (HMA) 를 언급할 수 있다.
- [0141] 본 발명은 또한 화장품, 약 또는 향수 제품 제조를 위한 본 발명에 따른 폴리아미드 분말의 용도에 관한 것으로, 상기 폴리아미드는 분말의 형태로 또는 본 발명에 따른 조성물의 제형물에 직접 혼입된다.
- [0142] 본 발명은 특히 상기 정의된 바와 같은 본 발명에 따른 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 하기 제품으로부터 선택되는 착색, 비착색 및/또는 무착색 투명 제품일 수 있다:
- [0143] - 인체 안면 및 신체용 메이크업 제품, 예컨대 파운데이션, 턴티드 크림, 루즈 또는 컴팩트 파우더, 아이 섀도우, 아이 라이너, 립스틱, 네일 바니쉬;
- [0144] - 인체 안면 및 신체용 케어 제품, 예컨대 크림, 밀크, 로션, 마스크, 필링제품, 클렌징 및/또는 메이크업 제품, 데오도란트, 발한억제제, 셰이빙 제품, 제모 제품;
- [0145] - 모발용 제품, 예컨대 샴푸, 헤어 셰이빙 제품, 스타일링 제품, 비듬방지 제품, 모발 손실에 대항하는 제품, 모발 건조에 대항하는 제품, 모발 염색 제품, 탈색 제품;
- [0146] - 향수 제품, 예컨대 향수, 밀크, 크림, 루즈 또는 컴팩트 파우더.
- [0147] 실시예
- [0148] 하기 실시예는 본 발명의 범위를 제한함 없이 본 발명을 설명한다. 달리 언급하지 않으면, 모든 백분율은 중량 기준이다.

[0149] 사용된 COPA:

[0150] COPA1: 25 μEq/g 의 산 사슬 말단, 63 μEq/g 의 아민 사슬 말단 및 120 μEq/g 의 알킬 사슬 말단을 포함하며 m.p. 125℃ 인, 코폴리아미드 6/6.6/12, 카프로락탐, 헥사메틸렌디아민, 아디프산, 라우릴락탐, 디에틸렌트리아민, 운데실산의 화합물

[0151] COPA2: 코폴리아미드 6/6.6/12, m.p.= 125℃ 이며, 23 μEq/g 의 산 사슬 말단 및 319 μEq/g 의 아민 사슬 말단을 포함하는 카프로락탐, 헥사메틸렌디아민, 아디프산, 라우릴락탐의 화합물.

[0152] 실시예 1

[0153] 물비가 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/NH<sub>2</sub> 사슬 말단 = 0.25 / 0.5 / 1 / 2 / 3 및 5 인 COPA1 의 수성 분산액의 여섯가지 테스트 (테스트 1 내지 6) 을 실시했다.

[0154] COPA1 의 과립, 탈이온수 (30% 건 추출물을 함유하도록 함) 및 인산을, 1L 유리 탱크가 있으며, 6 개의 경사진 블레이드가 있는 이중 프로펠러형의 교반기가 장착된 오토클레이브에 넣었다. 탱크 내부 직경은 100 mm 이며, 이중 자켓 내 오일의 순환에 의해 가열된다. 교반기의 직경은 50 mm 이다. 매질은 질소를 이용해 불활성화하고, 분 당 1000 회전 (rpm) 으로 교반하며 150℃ 로 가열했다. 상기 온도는 30 분간 유지한 후, 매질을 50℃ 로 냉각했다. 미세 폴리아미드 입자의 수성 분산액을 실시예 2 내지 5 에서 이와 수득했고, 입자의 크기 분포는 레이저 회절로 측정했다.

[0155] 조작 조건의 요약: 1000 rev/min 에서 가열 상, 안정기 30 분, 150℃, 1000 rev/min, 이어서 냉각.

[0156] 표 1

| 테스트 번호 | 물비 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /아민 사슬 말단 | D50 (μm) | 비고             |
|--------|---|----------|----------------|
| 1 비교예  | 0.25  |          | 불안정한 분산액 / 응집  |
| 2 본 발명 | 0.5   | 19.3     | 안정한 분산액        |
| 3 본 발명 | 1   | 1.1      | 안정한 분산액        |
| 4 본 발명 | 2   | 2.1      | 안정한 분산액        |
| 5 본 발명 | 3   | 2.1      | 안정한 분산액        |
| 6 비교예  | 5   |          | 발포 형성/불안정한 분산액 |

[0157]

[0158] 표 1 은 본 발명에 따른 테스트 2 내지 5 가, 인산의 비율이 본 발명에 따를 때 폴리아미드의 안정한 수성 분산액이 수득될 수 있다는 것을 보여준다. 테스트 1 에서 입자를 안정화시키기엔 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 함량이 너무 낮으며 분산액을 형성하는 한편, 테스트 6 에서는, 그 함량이 너무 높아서 상당한 발포형성이 관찰되며, 입자 또는 안정한 분산액을 수득할 가능성이 없다는 것을 보여준다.

[0159] 테스트 2 내지 5 에서 30% 건 추출물을 이용해 수득되는 분산액은 후속하여 여과되고 혼합기를 이용해 물에 재분산될 수 있다. 30% 초과인 건 추출물을 수득하고, 그러한 분산액을 이용해 용이하게 재형화하는 것이 가능하다.

[0160] 건 추출물의 증가: 본 발명에 따른 테스트 3.2:

[0161] 본 테스트에서, 수득된 분산액의 건 추출물이 증가된다.

[0162] 이를 위해, 먼저, 여과를 테스트 3 유래의 (물비 = 1) 4 호 프릿 상에서 실시하여, 습윤 분말을 수득했다. 이어서, 상기 분말을 혼합기를 이용해 물에 재분산시켰으며; 이어서 건조 추출물을 증가시키고, 점성질의 균질 페이스트의 텍스춰를 수득했다. 이어서, 레이저 입도분석기를 이용해 상기 취급이 입자의 입도에 전혀 영향을 주지 않음을 관찰했다.

[0163] 실시예 1 에서의 테스트의 결론:

[0164] 0.5; 1; 2 및 3 의 물비로 제조된 분산액은, 그들이 흥미로운 특성을 갖고 있어서, 즉 D50 가 1 내지 15 μm 의 범위인, 마이크로 수준의 입자이기 때문에 바람직하다. 나아가, 물비 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/NH<sub>2</sub> 가 각각 2 및 3 인 분산액은 특별히 안정하며 균질인 상태를 나타내며, 쉽게 재분산 및/또는 농축될 수 있다.

[0165] 레이저 입도분석기를 이용한 관찰: 몰비  $H_3PO_4/NH_2 = 0.5 / 1 / 2$  및 3 인 용액들을 레이저 입도분석기를 이용해 분석했다. 각 비율에 대해 2 개씩의 시료를 분석했다. 입도분석 분포 (부피 기준) 에 대해 수득된 결과는 하기 표 2 에 제시한다:

[0166] 표 2

| 테스트             | 테스트 2      | 테스트 3      | 테스트 4      | 테스트 5      |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|
| D50 ( $\mu m$ ) | 19.370     | 1.129      | 2.119      | 2.126      |
| 미만인 %           | 크기 $\mu m$ | 크기 $\mu m$ | 크기 $\mu m$ | 크기 $\mu m$ |
| 10              | 4.2145     | 0.278      | 0.308      | 1.2965     |
| 25              | 10.92      | 0.514      | 1.411      | 1.668      |
| 50              | 19.370     | 1.129      | 2.119      | 2.126      |
| 75              | 25.700     | 1.731      | 3.149      | 2.865      |
| 90              | 31.295     | 2.064      | 4.127      | 3.763      |

[0167]

실시예 2: 본 발명에 따른 테스트 7 및 8

[0168]

COPA2 는 실시예 1 과 동일한 과정에 따라 분산되었다.

[0169]

비율  $H_3PO_4 / NH_2$  사슬 말단 = 0.1

[0170]

교반 속도: 테스트 7 에 대해서는 1000 rev/min; 테스트 8 에 대해서는 1300 rev/min.

[0171]

수득된 분산액은 두 테스트에서 모두 pH 6-7 일 때 백색이며 탁했다.

[0172]

테스트 7 에서, 최종 건 추출물은 31.54% 이고, D50 = 5.39  $\mu m$  였다.

[0173]

테스트 8 에서, 최종 건 추출물은 32.60% 이고, D50 = 2.95  $\mu m$  였다.

[0174]

실시예 2 에서의 그러한 테스트는  $H_3PO_4$ /아민 말단 비율이 0.25 이하일 경우를 설명하며, 상기 폴리아미드가 100  $\mu Eq/g$  이상의 아민 말단을 함유하는 경우 0.1 내지 5 의 더 넓은 범위로 존재할 수 있음을 설명한다.

[0175]

폴리아미드의 아민 및 산 말단의 총 갯수 중에서 아민의 몰 백분율에서 증가가 있을 때 폴리아미드의 중화 및 분산에 필요한 인산의 양이 감소한다는 점에 주목할 수 있다. 동시에 인산은 상이한 폴리아미드 입자의 여러  $NH_2$  말단을 중화한다. 입체장애 효과에 의해, 인산은  $NH_2$  말단이 있는 입자들이 서로 응집하는 것을 막고, 수중에 입자들이 분산되어 유지되도록 한다.

[0176]

실시예 3: 비교 테스트 9 내지 11

[0177]

인산을 인-함유 브린스테드 산과 상이한 "비교 산" 으로 대체한 것을 제외하고, 실시예 1 에서와 동일한 조작 조건 및 동일한 과정에 따라 3 개의 테스트를 실시했다. 비교 산은 테스트 9 에서는 헵탄산, 테스트 10 에서는 메탄술폰산, 테스트 11 에서는 황산이다.

[0178]

테스트 9 내지 11 에서, 비율 [비교 산] / [ $NH_2$  사슬 말단] = 1 이다.

[0179]

과정 종료시, 각각의 테스트 9 내지 11 에서, 미세 폴리아미드 입자의 분산액이 아닌 폴리아미드의 블록이 수득되었다.

[0180]

실시예 4: 복합재 제조를 위한, 특허에 기재된 방법에 의해 수득된, D50 가 20  $\mu m$  인 폴리아미드 10.10 의 분말의 이용 .

[0181]

에폭시계 복합 수지의 제조: TGMDA / DDS / DDA: 높은  $T_g$  를 지닌 시스템.

[0182]

- 에폭시: TGMDA: N,N,N',N-테트라글리시딜 4,4'-디아미노디페닐메탄 (Araldite MY 720, Huntsman)

[0183]

- 가교제: DDS/DDA: 4,4'-디아미노디페닐술폰 (HT 976, Huntsman) / 디시안디아미드

[0184]

- 촉매: 3-3',4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아 (디우론)

[0185]

수지의 조성: 1 에폭시기 대 0.85 아민 수소인 DDS/DDA; DDA/DDA 비율: 0.25; 디우론 / DDS 비율: 0.01. 수지 중 세가지 상이한 함량의 분말 PA10.10 을 시험했다: 0 phr, 10 phr, 20 phr, 여기서 phr 는 "중량비로 수지 백부 당 부" 를 의미한다. 가교 순환: 110 $^{\circ}C$ 에서 1시간, 120 $^{\circ}C$ 에서 1시간, 130 $^{\circ}C$ 에서 1시간, 140 $^{\circ}C$ 에

[0186]

서 1시간, 150℃에서 1시간, 180℃에서 1시간.

[0187] 임계 응력 강도 계수 K1C 를 측정했다 (표준 ASTM D5045, 단위 MPa/vm; 이는 파열 발생시 재료에 대한 응력의 임계값이다):

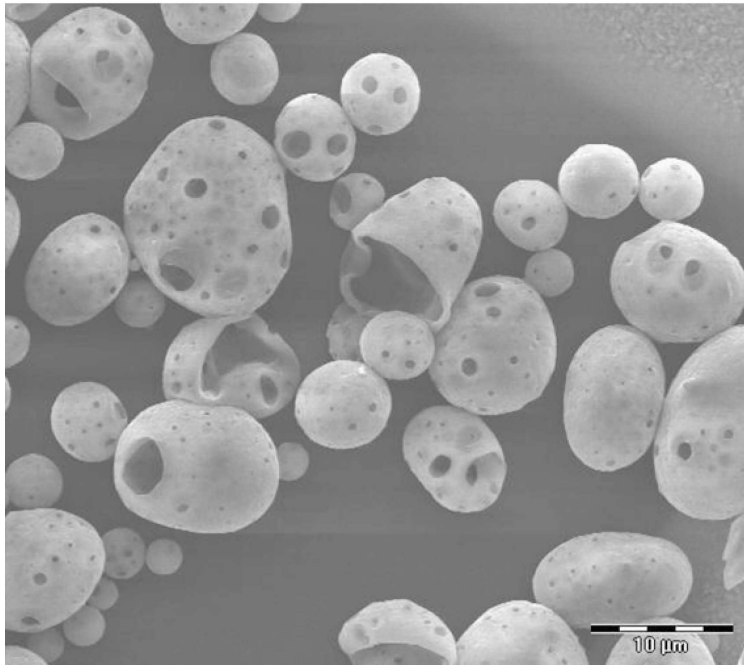
| 분말 함량 (phr) | K1C  |
|-------------|------|
| 0           | 0.65 |
| 10          | 0.7  |
| 20          | 0.8  |

[0188]

[0189] 본 발명에 따른 분말의 이용은 에폭시 수지 상에서 탁월한 파괴 강도를 개선 및 제공한다.

**도면**

**도면1**



도면2

