(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08G 65/26

(45) 공고일자 2005년08월01일
(11) 등록번호 10-0504521
(24) 등록일자 2005년07월21일

(21) 출원번호	10-2002-7003160	(65) 공개번호	10-2002-0030811
(22) 출원일자	2002년03월09일	(43) 공개일자	2002년04월25일
번역문 제출일자	2002년03월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR2000/002502	(87) 국제공개번호	WO 2001/18092
국제출원일자	2000년09월11일	국제공개일자	2001년03월15일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 99/11295 1999년09월09일 프랑스(FR)

(73) 특허권자
로디아 쉬미
프랑스 에프-92512 볼로뉴-빌랑꾸르 세덱스 께 알퐁스 르 갈로 26

(72) 발명자
르엘로꼬쟝-기
프랑스에프-92300르발루와뻬레뤼비이에10

주와이쟝-뤽
미국08512뉴저지주크랜버리챠닝웨이1

타베르나크리스티아노카를로
이탈리아이-20010반자고비아엔리꼬페르미12

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 이숙주

(54) 임의 관능화된 폴리알콕시화 슈퍼아미드,에멀션화제로서의 용도

요약

본 발명은 하기 화학식의 폴리알콕시화 슈퍼아미드에 관한 것이다:

[화학식 I]

$[R^1-CONR^2-CH_2CHR^3-O-(CHR^4-CHR^5O)_m-(CH_2CH_2O)_n]_p-X$;

[화학식 II]

$R^1-CON-[CH_2CHR^3-O-(CHR^4-CHR^5O)_m-(CH_2CH_2O)_n-X]_2$

(식들 중, R^1 은 C_7~C_{22} 탄화수소 라디칼을 나타내고; R^2, R^3 는 수소 또는 C_1~C_4 탄화수소 라디칼을 나타내며; R^4, R^5 는 수소, 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬 라디칼을 나타내고, 단, 이들 두 라디칼 중 하나 이하가 수소이며; X 는 수소, C_1~C_6 탄화수소 라디칼, 포스페이트, 카르복실레이트, 술페이트, 술포네이트기를 나타내고; m 은 0(배제됨) 내지 20 범위이며; n 은 0(배제됨) 내지 50 범위이고; p 는 X 의 특성에 따라, 1 또는 2 이다).

또한, 본 발명은 상기 화합물의 제조 방법 및 이들의 용도, 특히 오일용 에멀션화제로서의 용도에 관한 것이다.

명세서

본 발명은 관능화될 수 있는 폴리알콕시화 슈퍼아미드(superamide)에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 프로필렌 옥시드에서 유도된 블록에 이어서 에틸렌 옥시드에서 유도된 블록을 포함하는 슈퍼아미드에 관한 것이다.

또한 본 발명은 에멀션화제, 바람직하게는 오일용 에멀션화제로서의 이들의 용도에 관한 것이다.

또한, 윤활화제로서 또는 부식방지제로서의 상기 화합물의 용도에 관한 것이다.

용어 "슈퍼아미드"는 지방산 에스테르의 아미드교환(transamidification)에 의해 얻어진 알칸올아미드 류를 의미한다.

알칸올아미드는 지방산의 아미드화에 의해 얻어지는 것으로 존재한다. 그러나, 이들은 아미드, 아민, 지방산 및 물을 함유하는 혼합물의 형태로 얻어진다. 통상적으로, 아미드 농도는 60~65% 이다.

이와 대조적으로, 슈퍼아미드의 경우, 최종 혼합물이 90% 초과의 슈퍼아미드를 함유하여, 명확한 이점을 준다. 슈퍼아미드의 합성 중, 사용된 지방산으로부터의 알콜이 반응 동안에 증류 제거되어, 반응이 완결되게 된다.

본 발명의 슈퍼아미드는 하기 화학식 I 및/또는 II 에 상응한다:

화학식 I

$$[R^1\text{-}CONR^2\text{-}CH_2CHR^3\text{-}O\text{-}(CHR^4\text{-}CHR^5O)_m\text{-}(CH_2CH_2O)_n]_p\text{-}X$$

화학식 II

$$R^1\text{-}CON\text{-}[CH_2CHR^3\text{-}O\text{-}(CHR^4\text{-}CHR^5O)_m\text{-}(CH_2CH_2O)_n\text{-}X]_2$$

(식들 중, R^1 은 하나 이상의 히드록실기를 임의로 갖는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_7~C_{22} 탄화수소 라디칼을 나타내고;

R^2 는 수소 원자 또는 C_1~C_4 탄화수소 라디칼을 나타내며;

R^3 는 수소 원자 또는 C_1~C_4 탄화수소 라디칼을 나타내고;

R^4 및 R^5 는, 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 수소 원자, 또는 탄소수 1 또는 2의 알킬 라디칼을 나타내고, 단, 이들 두 라디칼 중 하나 이하가 수소 원자이며;

X 는 수소 원자, C_1~C_6 탄화수소 라디칼, 또는 포스페이트, 카르복실레이트, 술페이트 또는 술포네이트기를 나타내고;

m 은 0(배제됨) 내지 20 범위에서의 평균 수이며;

n 은 0(배제됨) 내지 50 범위에서의 평균 수이고;

p 는 X 의 특성에 따라, 1 또는 2 이다).

보다 특히는, 라디칼 R^1 은 하나 이상의 히드록실기를 임의로 갖는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_{10}~C_{22} 탄화수소 라디칼이다. 바람직하게는, 상기 라디칼은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 결합을 포함한다.

보다 명확하게는, 라디칼 R^1 은 지방산 또는 동물성이나 식물성 오일에서 유도된다.

언급될 수 있는 C_{10}~C_{22} 포화 지방산의 예로는 라우르산, 카프르산, 데카노산, 스테아르산, 이소스테아르산, 가돌레산, 미리스트산 및 이의 혼합물이 포함된다.

언급될 수 있는, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 C_{10}~C_{22} 지방산의 비제한적 예로는 린데르산, 미리스톨레산, 팔미톨레산, 올레산, 페트로셀렌산 (petroselenic acid), 도에글산(doeglic acid), 에루크산, 리놀레산, 리놀렌산, 이산산(isanic acid), 스테아로돈산, 아라키돈산, 키파노돈산(chypanodonic acid), 리시놀레산 및 이의 혼합물이 포함된다.

상기 산들 중에서, 라디칼 R^1 은 보다 특히는 팔미톨레산, 올레산, 페트로셀렌산, 에루크산, 리놀레산, 리놀렌산, 리시놀레산 및 이의 혼합물에서 선택된 지방산에서 유도된다.

언급될 수 있는, 라디칼 R^1 이 유도되는 오일로는 동물성 또는 식물성 오일이 포함된다.

언급될 수 있는 적합한 동물성 오일로는 향유고래 오일, 돌고래 오일, 고래 오일, 해구(seal) 오일, 정어리 오일, 청어 오일, 돔발상어(dogfish) 오일, 대구간 오일; 송아지 풋(calves' foot) 오일 및 쇠고기, 돼지고기, 말고기 또는 양고기 지방(탈로우(tallow))이 포함된다.

언급될 수 있는 식물성 오일의 예로는 평지씨유, 해바라기씨유, 땅콩유, 올리브유, 호두유, 옥수수유, 대두유, 아마인유, 삼유, 포도씨유, 코프라유, 야자유, 면실유, 바바수(babassu)유, 호호바유, 참깨유, 피마자유 및 고수(coriander)유가 포함된다. 바람직하게는, 평지씨유가 사용된다.

마지막으로, R^1 은 가알콜분해(alcoholysis) 반응, 보다 명확하게는 상기 오일의 가메탄올분해로부터 생성된 생성물에서 유도될 수 있다.

라디칼 R^2 및 R^3 는, 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 수소 원자 또는 C_1~C_4 탄화수소 라디칼(보다 특히는, 포화된 것)을 나타낸다. 바람직하게는, 라디칼 R^2 및 R^3 는 수소 원자, 또는 메틸 라디칼, 에틸 라디칼, 프로필 라디칼 또는 이의 이성질체, 또는 부틸 라디칼 또는 이의 이성질체를 나타낸다.

보다 바람직하게는, 라디칼 R^4 및 R^5 는 수소 또는 메틸 라디칼에서 선택되며, 단, 두 라디칼 중의 하나 이상이 수소 원자를 나타내지만, 동시에 둘 다 수소 원자를 나타내지는 않는다. 이 바람직한 구현예에서, 이 모티프(motif)는 프로필렌 옥시드에서 유도된다.

평균 수를 나타내는 계수 m 은 0(배제됨) 내지 20 범위이다. 바람직하게는, 이 계수는 0(배제됨) 내지 10 범위이다.

평균 수를 나타내는 계수 n 은 1 내지 50, 보다 특히는 1 내지 20 범위이다.

본 발명의 화합물은 비이온 또는 이온 형태일 수 있다.

첫번째 가능성으로, 라디칼 X 는 수소 원자 또는 C_1~C_6 탄화수소 라디칼을 나타낸다. 상기 경우, 계수 p 의 값은 1 이다.

두번째 가능성으로, 슈퍼아미드는 이온 형태이다.

이 가능성의 첫번째 변형은 X 가 포스페이트 관능부를 나타내는 화합물에 상응한다. 이 첫번째 변형에서, 계수 p 가 1 (포스페이트 모노에스테르)이거나 p 가 2 (포스페이트 디에스테르)인 슈퍼아미드를 고려할 수 있다. 보다 명확하게는, 화학식 I 의 경우에, 포스페이트화된 슈퍼아미드는 하기 화학식에 상응한다:

$[A]_p$-P(=O)$(OM)_{p'}$

(식 중, A 는 R^1-CONR^2-CH_2CHR^{3}O-(CHR^4-CHR^5 O)$_m$-$(CH_2CH_2O)_n$- 을 나타내고 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, m 및 n 은 상기 정의된 바와 같으며;

M 은 수소 원자, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 화학식 $N(R)_4^+$ 의 암모늄 잔기(여기서, R 은 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 수소 원자, 하나 이상의 히드록실기를 임의로 갖는 포화 또는 불포화, 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 C_1~C_{22}, 바람직하게는 C_1~C_6 탄화수소 라디칼에 상응함)를 나타내고;

p 는 1 또는 2에, p' 는 2 또는 1에 상응하고, p + p' = 3 이다).

이 가능성의 두번째 변형은 X 가 화학식 -$(CH_2)_r$-COOM (식 중, M 은 상기 주어진 정의와 같고; r 은 1 또는 2 이다)의 카르복실레이트 관능부를 나타내는 화합물에 상응한다.

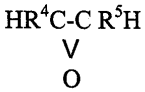
세번째 변형에서, 본 발명의 화합물은 다음 화학식: -SO_3M (식 중, M 은 상기 정의된 바와 같다)에 의해 정의되는 라디칼 X 를 포함한다.

네번째 변형에서, 본 발명의 화합물은 다음 화학식: -$(CH_2)_s$-SO_3M (식 중, M 은 상기 주어진 의미를 가지며, s 는 2 또는 3 이다)에 의해 정의되는 라디칼 X 를 포함한다.

본 발명의 슈퍼아미드는 단독으로 또는 혼합물로서 존재할 수 있다는 것이 주지되어야 한다.

상기 기술된 슈퍼아미드의 제조 방법은 하기 사용된 다양한 반응물의 비율이 화학식 I 또는 II 가 만족되도록 하는 비율로, 하기의 단계를 수행하는 것으로 이루어진다:

a) 먼저, 그의 산 유도된 부분이 하나 이상의 히드록실기를 가질 수 있는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_7~C_{22} 탄화수소 라디칼이며; 알콜 유도된 부분이 C_1~C_4 탄화수소 라디칼인 지방산 에스테르를 염기성 화합물의 임의 존재 중에 화학식 NH_2R^2-CH_2-CHR^3-OH 또는 NH-(CH_2-CHR^3 -OH)$_2$ 인 알칸올아민과 반응시키고;

b) 단계 a) 의 말기에 수득된 생성물을 화학식:  (식 중, R^4 및 R^5 는 상기 정의된 바와 같음)의 화합물과 반응시키고;

c) 단계 b)의 말기에 수득된 생성물을 에틸렌 옥시드와 반응시키고;

d) 선택적으로, 단계 c) 동안 수득한 생성물을 관능화하는 단계를 수행하여, 말단 수소 원자를 탄화수소 라디칼, 포스페이트 관능부, 카르복실레이트 관능부, 술페이트 관능부 또는 술포네이트 관능부로 치환함.

단계 a) 는 지방산 에스테르 또는 상기 에스테르의 혼합물의 존재 하에 수행된다. 라디칼 R^1 의 정의에서 기술된 지방산으로 수행될 수 있으며, 그 열거를 여기에 반복하지는 않을 것이다. 단계 a) 에서의 반응물로서 사용된 에스테르의 알콜 부분에 있어서, 이는 알콜, 바람직하게는 C_1~C_4 알콜에서 유도된다. 보다 특히는, 메틸 에스테르, 에틸 에스테르, 프로필 에스테르, 이소프로필 에스테르 또는 부틸 에스테르 및 이들의 이성질체가 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다.

상기 제 1 단계는 유리하게는 동물성 또는 식물성 오일, 특히 상기 언급된 것에서 선택된 오일의 가알콜분해 반응(보다 특히는 가메탄올분해)으로부터 생성된 생성물로 수행될 수 있음을 주지해야 한다.

언급될 수 있는, 상기 방법 수행용으로 적합한 알칸올아민의 예로는 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 이소프로필아민, 디이소프로필아민 및 메틸에탄올아민, 에틸에탄올아민이 있다. 바람직하게는, 모노에탄올아민이 사용된다.

보다 특히는, 에스테르에 대한 알칸올아민의 몰 비가 0.8 내지 1.2 범위이다. 화학량론에 근접한 비가 적합하다(1 내지 1.1).

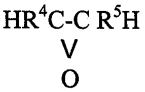
단계 a) 는 염기성 촉매의 존재 또는 부재 하에 수행될 수 있다. 바람직하게는, 그러한 화합물이 사용된다. 보다 특히는, 이 화합물은 알칼리 금속 알콜레이트, 예컨대 나트륨 메틸레이트, 나트륨 에틸레이트, 칼륨 메틸레이트 또는 칼륨 에틸레이트에서 선택된다. 또한, 알칼리 금속 히드록사이드, 예컨대 수산화나트륨 또는 수산화칼륨; 또는 알칼리 금속 카르보네이트, 예컨대 탄산나트륨 또는 탄산칼륨을 사용하는 것도 가능하다.

존재하는 경우, 상기 촉매의 양은 일반적으로 슈퍼아미드에 대하여 0.01 내지 5 중량% 범위이다.

반응 온도는 통상적으로 50 내지 150℃의 범위이다. 알콜이 혼합물에 나타날 때 제거하기 위해, 반응 온도는 유리하게는 반응 동안에 생성되는 알콜의 비점 보다 높다.

일단 상기 반응이 수행되었으면, 단계 b)가 수행된다. 수득된 생성물의 정제를 위한 단계는 의무적이지 않다는 것을 주지해야 한다.

이에, 단계 b) 는 수득된 아미드를 하기 화학식의 알킬렌 옥시드와 접촉시키는 것으로 이루어진다:



바람직하게는, 알킬렌 옥시드는 프로필렌 옥시드이다.

보다 특히는, 반응은 염기성 조건 하에, 예를 들어 단계 a) 에서 사용된 유형의 염기성 촉매를 사용함으로써 수행된다. 또한, 루이스산, 예컨대 티탄 트리클로라이드 또는 붕소 트리플루오라이드의 존재 하에 수행되는 상기 반응을 고려하는 것도 가능하다.

도입되는 알킬렌 옥시드의 몰 수는 알콕시화 슈퍼아미드에서 계수 m 이 상기 나타낸 값에 상응되도록 하는 몰 수이다.

반응이 수행되는 온도는 일반적으로 80 내지 180℃ 이다.

바람직하게는, 반응 조건 하에 불활성인 대기(예를 들어, 질소) 중에서 수행된다.

또한, 용매의 존재 하에 반응을 수행하는 것을 고려하는 것도 가능하다. 이 용매는 반응 조건 하에 불활성인 화합물 중에서 선택한다. 언급될 수 있는 적합한 화합물로는 방향족 또는 비(非)방향족 탄화수소 용매, 예컨대 헥산, 톨루엔 또는 자일렌이 있다. 또한, 할로겐화 용매, 예컨대 클로로포름, 또는 시클릭 또는 비(非)시클릭 에테르형 용매, 예컨대 디부틸에테르 또는 테트라히드로푸란이 사용되는 것도 가능하다.

단계 b) 에서 수득된 생성물은 유리하게는, 중간물 정제(이는 불필요함) 없이 에틸렌 옥시드와 접촉된다.

도입되는 에틸렌 옥시드의 몰 수는 그의 계수 n 이 화학식 I 및 II 에서 나타낸 값에 상응하는 알콕시화/에톡시화 슈퍼아미드를 생성할 수 있도록 하는 몰 수이다.

반응 조건은 단계 b) 에서 상세히 기술한 것과 유사하며, 이 점에 대하여 이를 참조해야 한다.

바람직하게는, 단계 b) 및 c) 는 염기성 조건 하에 수행된다. 보다 특히는, 상기 두 단계에 필요한 염기의 양은 제 1 단계의 시작시에 첨가된다. 일반적으로, 염기의 양은 단계 b), 그리고 이어 c) 에 관여하는 초기 슈퍼아미드에 대하여 0.5 내지 0.7 중량% 이다.

일단 단계 c)가 완료되면, 바람직하게는, 매질 중에 존속한 과량의 염기를 중화시킨다. 이 때, 반응 매질은 유기산, 예컨대 카르복실산, 보다 특히는, 예를 들어, 아세트산; 또는 술폰산, 예컨대 도데실벤젠 술폰산에서 선택될 수 있는 산과 접촉된다.

또한, 무기산, 예컨대 염산 또는 황산을 사용하는 것도 가능하다.

실례로서, 사용된 산의 양은, 에탄올 45 g 및 물 50 g 으로 보충된 생성물 5 g 을 함유한 혼합물의 pH 가 8 내지 11 의 범위이도록 하는 양이다.

단계 c) 의 말기에, 수득된 생성물은 2개의 옥시알킬렌화 블록{첫번째로 수소 이외의 하나 이상의 라디칼을 함유한 옥시알킬렌화(바람직하게는 옥시프로필렌화) 블록이고, 이어서 옥시에틸렌화 블록임}을 포함하는 슈퍼아미드이다. 라디칼 X 는 수소이다.

상기 나타낸 바와 같이, 단계 d)를 수행함으로써 상기 화합물을 관능화시키는 것이 가능하다.

수소를 탄화수소 라디칼에 의해 치환하려는 경우, 화학식 R-Hal (식 중, R 은 C_1~C_6 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 포화된 것을 나타내고, Hal 은 할로겐 원자, 바람직하게는 염소 또는 브롬을 나타냄)의 화합물과 접촉시킨다.

수소를 포스페이트기로 치환하려는 경우, 단계 c)로부터의 생성물을 인산, 폴리인산, 인산 무수물 또는 인 옥시클로라이드 특성의 반응물과 접촉시킨다.

수소를 카르복실레이트기로 치환하려는 경우, 단계 c) 동안 수득된 생성물을 모노클로로아세트산 또는 알칼리 금속염(r=1)과, 또는 아크릴산 유도체(r=2)와 접촉시킨다.

수소를 술페이트기로 치환하려는 경우, 단계 c) 동안 수득된 생성물을 삼산화황, 황산 또는 발연황산(oleum), 클로로술폰산 또는 술팜산과 접촉시킨다.

수소를 술포네이트기로 치환하려는 경우, 단계 c)로부터의 생성물을 티오닐 클로라이드의 유도체(s=2)와 반응시킨 후 비술파이트 또는 프로판 술폰(s=3)과 접촉시킨다.

이들 관능화 반응은 당업자에게 공지되어 있다는 것을 주지해야 한다.

본 발명의 폴리옥시알킬렌화 슈퍼아미드는 많은 응용성이 있다. 이들은 부식방지성, 윤활화성, 및 에멀션화성을 갖는다.

폴리옥시알킬렌화 슈퍼아미드는 상호 혼화불가능하거나 오직 약간만 혼화가능한 상들을 포함하는 유체용 에멀션화제로서 사용될 수 있다.

보다 특히는, 본 발명의 슈퍼아미드는, 상기 언급된 상 중 하나가 오일 또는 오일 유도체, 또는 지방산 에스테르인 경우(이들 화합물은 가능하게는 단독으로 또는 혼합물로서 존재할 수 있음), 매우 유리한 에멀션화성을 갖는다.

상기 오일은 유기, 동물성 또는 식물성 오일에서 또는 무기 오일에서 선택될 수 있다.

언급될 수 있는 동물성 오일로는 향유고래 오일, 돌고래 오일, 고래 오일, 해구 오일, 정어리 오일, 청어 오일, 돔발상어 오일, 대구간 오일이 포함된다.

언급될 수 있는 식물성 오일의 예로는 평지씨유, 해바라기씨유, 땅콩유, 올리브유, 호두유, 옥수수유, 대두유, 아마인유, 삼유, 포도씨유, 코프라유, 야자유, 면실유, 바바수유, 호호바유, 참깨유, 피마자유, 및 고수유가 포함된다.

언급될 수 있는, 본 발명의 화합물에 의해 에멀션화될 수 있는 구체적 무기 오일로는 석유 오일, 나프텐 오일, 파라핀 오일이 포함된다.

언급될 수 있는 오일 유도체로는 오일의 가알콜분해 생성물, 보다 명확하게는 가메탄올분해 생성물이 있다.

적합한 지방산 에스테르는 산 유도된 부분이 하나 이상의 히드록실기를 임의로 갖는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_7~C_{22}, 바람직하게는 C_{10}~C_{22} 탄화수소 라디칼을 갖는 지방산에서 유도되고, 알콜 부분이 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1~C_{10} 탄화수소 라디칼을 포함하는 알콜에서 유도된 에스테르이다. 상기 열거된 지방산이 적합하며 여기에 반복하지는 않을 것이다. 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 에스테르가 특히 사용될 수 있다.

완전히 뜻밖에도, 폴리옥시프로필렌화-폴리옥시에틸렌화 슈퍼아미드는 오일 에멀션화성을 갖지만, 폴리옥시에틸렌화-폴리옥시프로필렌화 블록을 갖는 동족 화합물은 이와 같은 성질을 갖지 않는다는 것이 주지되었다.

또한, 본 발명의 슈퍼아미드는 부식방지성을 갖는다.

마지막으로, 본 발명의 화합물은, 유리 지방산 및/또는 유리 아민을 전혀 포함하지 않으며, 이는 일부 응용에 있어서 이점이 있다.

언급될 수 있는, 본 발명의 슈퍼아미드의 다수의 응용 분야에 대한 비제한적 예로는 하기가 있다:

- 금속 처리: 특히, 에멀션화성 및/또는 부식방지성이 요구되는, 절단 유체, 롤링(rolling) 유체, 드로잉(drawing) 유체, 변형(deformation) 유체, 보호 유체, 냉각 유체에서;

- 직물: 특히, 직물 섬유 방사 작업에서의 윤활제로서, 또는 무기 오일용 에멀션화제 또는 실리콘 소포제로서;

- 엘라스토머: 가공 보조제;

- 식물 보호: 모든 식물 보호 제형물에 대한 에멀션화제로서(에멀션화성 농축물, 에멀션, 마이크로에멀션 포함);

- 건설/코팅: 예를 들어 아스팔트 에멀션화제로서;

- 종이 산업: 파라핀 오일 에멀션화제, 또는 소포제(특히, 실리콘);

- 물 처리: 중합체 에멀션화제;

- 오일 탐사, 산업용 세척제.

금속 처리가 본 발명의 슈퍼아미드 용도의 보다 특별한 예이다.

상기 응용에서 사용되는 유체는 잘 공지되어 있다.

이들은 일반적으로 사용자에 의해 이후 희석되는, 농축 에멀션 또는 마이크로에멀션의 형태이다. 또한, 이들은 사용자에 의해 에멀션화되는 에멀션화성 농축물의 형태일 수도 있다.

이들 유체는 바람직하게는 물과 다소 혼화불가능하거나 또는 혼화불가능한 상으로서 작용하는 오일, 유도체 또는 지방산 에스테르를 함유한다. 상기 언급된 유기 또는 무기 오일, 또는 이들의 유도체, 및 지방산 에스테르가 상기 응용에서 적절하게 사용될 수 있다. 바람직하게는, 오일이 사용된다. 본문을 간략히 하기 위해, 하기에 용어 "오일"을 사용하여 상기 모든 화합물을 칭할 것이다.

오일 함량은 광범위하게 변할 수 있다. 이는 농축물의 90 중량% 이하로 나타낼 수 있다. 바람직하게는 물 함량은 0(배제됨) 내지 50 중량% 이다.

물 함량은 일반적으로 유체의 0(배제됨) 내지 50 중량% 의 범위이다.

또한, 본 발명의 폴리옥시알킬렌화 슈퍼아미드의 함량은 보다 특히는 유체의 0(배제됨) 내지 40 중량% 의 범위이다.

물, 오일 및 본 발명의 화합물 이외에도, 유체는 기타 에멀션화제를 임의 함유할 수 있다. 언급될 수 있는 에멀션화제로는 비이온성 및 음이온성 계면활성제가 포함된다. 상기 화합물의 양은 일반적으로 유체의 0 내지 30 중량% 의 범위이다.

또한, 유체는 윤활화에 사용되는 통상의 첨가제, 예컨대 지방산, 예를 들어 상기 언급된 것, 및 또한 이들 지방산의 에스테르도 함유할 수 있다. 또한, 염소, 황, 인 또는 이의 조합물을 기재로 한 화합물인, 극압 첨가제를 사용하는 것도 가능하다. 이들 유체는 또한 통상의 첨가제, 예컨대 폴리에스테르를 함유할 수도 있다는 것을 주지한다.

또한, 유체는 하나 이상의 부식방지제, 예컨대 아민, 알칸올아민, 아졸, 카르복실레이트, 아민의 보레이트 및 보로알칸올아미드를 함유할 수도 있다. 상기 유체는 또한 살생물제, 살균제, 소포제 또는 커플링제 (예컨대 알콜 및 글리콜)도 함유할 수 있다.

상기 화합물의 양은 일반적으로 0 내지 20 중량% 이다.

또한 뜻밖에도, 폴리옥시알킬렌화 슈퍼아미드 류는 오일 에멀션화제 또는 부식방지제로서 작용하는 반면, 일부 관능화된 폴리옥시알킬렌화 슈퍼아미드는 부가적 성질을 갖는 것이 주지되었다.

라디칼 X 가 포스페이트인 경우, 본 발명의 알칸올아미드는 마모방지성을 갖는다.

라디칼 X 가 카르복실레이트인 알칸올아미드는, 특히 침전물로서 또는 알칼리 토금속염(비누물) 형태로의 지방산 존재하에, 매우 유리한 분산성을 갖는다.

이제부터 본 발명의 비제한적 실시예가 주어질 것이다.

실시예

1/ 슈퍼아미드 제조

평지씨유 메틸 에스테르를 반응기에 도입한 후, 모노에탄올아민을 첨가하였다(에스테르/모노에탄올아민 몰 비 = 1 : 1.025). 그 후, 진한 수산화나트륨을 첨가하였다(수득된 슈퍼아미드에 대하여 0.1 중량%).

온도는 약 140℃ 이며, 질소 중에서 반응을 수행하였다.

반응 기간은 약 6 시간이었다.

반응 동안, 메탄올을 증류 제거하였다.

반응 진행도는 아민 지수를 측정함으로써 모니터하였다. 반응은 15 mg KOH/생성물 g 미만의 지수에서 중단되었다.

과량의 미반응 알칸올아민을 증류 제거한 후, 혼합물을 냉각시켰다.

2/ 폴리알콕시화 슈퍼아미드 제조

상기 수득된 슈퍼아미드를 용융하고, 반응기에 도입하였다. 그 후, 0.2%의 수산화칼륨을 첨가하였다(상기 퍼센티지는 슈퍼아미드에 대한 중량으로 표현됨: 수산화칼륨 농도는 50% 였음). 혼합물을 1 시간 동안 진공 하에 120℃로 가열하였다.

그 후, 반응기를 퍼어지하고 질소 하에 두었다. 반응 혼합물을 진공 하에 스트리핑(stripping)하였다.

그 후, 혼합물을 150℃로 가열하고, 프로필렌 옥시드(3 몰)를 첨가하고, 전체를 1 시간 동안 동일 온도에서 유지시켰다.

그 후, 에틸렌 옥시드(3 몰)를 동일 조건 하에 첨가하였다. 일단 첨가가 완료되면, 반응 혼합물을 1 시간 동안 150℃에서 유지시켰다.

그 후, 반응 혼합물을 70℃로 냉각하고, 1 시간 동안 진공 하에 스트리핑하였다.

수득한 생성물에 존재하는 과량의 염기를, 아세트산을 첨가함으로써 중화시켰다.

상기 과정의 말기에, 액체를 회수하였다.

3/ 슈퍼아미드의 에멀션화성 평가

2/ 지점에서 수득한 슈퍼아미드의 성질을 측정하고, 2/ 지점에서 수득한 슈퍼아미드와 동일한 수의 에틸렌 옥시드(EO) 및 프로필렌 옥시드(PO) 모티프를 갖지만 PO와 EO 블록의 배열이 역전된 슈퍼아미드(이 생성물을 얻기 위해, 프로필렌 옥시드와 에틸렌 옥시드의 도입 순서를 상기 기술된 과정과 비교하여 역전시킨 것을 제외하고, 2/ 지점에서 기술한 과정을 반복하였음)의 성질과 비교하였다.

에멀션화력의 측정

1 g 의 시험 계면활성제 및 9 g 의 시험 오일을 25 ㎖ 비이커에서 혼합하였다.

그 후, 비이커의 내용물을, 90 ㎖의 탈이온수를 함유한 100 ㎖ 시험관에 천천히 부었다.

그 후, 시험관을 시험관 축에 수직인 중앙축 주위로, 각 1회전당 3~5초 지속하여 20회 수동 텀블링(tumbling)시킨다.

에멀션화력은 하기와 같이 결정하였다:

- 2개 상의 즉각적인 분리: 등급 0;
- 10초 미만에서 침강; 등급 1;
- 5 분 미만에서 침강: 등급 2;

· 5 분이 지나서 침강 없음: 등급 3.

시험은 두 유형의 무기 오일로 수행되었다:

오일 1: 파라핀 무기 오일: Neutral Oil 100 (Mobil 제);

오일 2: 나프텐산 무기 오일: Catenex N 912 (Shell 제).

상기 시험 말기에, 본 발명의 슈퍼아미드 함유 혼합물은 두 시험 오일에 대하여 등급 3 이 주어진 반면, 비교 혼합물은 등급 0 이었다.

안정성 시험을 본 발명의 슈퍼아미드 함유 혼합물에 대하여 20℃ 및 40℃ 에서 수행하였다(소정의 시간 이후에 침강 깊이 측정). 혼합물의 불안정화가 관찰되지 않았다. 침강 깊이는 20℃ 및 40℃에서 24 시간 이후에 0 이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식의 폴리알콕시화 슈퍼아미드(superamide):

[화학식 I]

$[R^1-CONR^2-CH_2CHR^3-O-(CHR^4-CHR^5O)_m-(CH_2CH_2O)_n]_p-X$

및/또는

[화학식 II]

$R^1-CON-[CH_2CHR^3-O-(CHR^4-CHR^5O)_m-(CH_2CH_2O)_n-X]_2$

(식들 중, R^1 은 하나 이상의 히드록실기를 임의로 갖는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_7~C_{22} 탄화수소 라디칼을 나타내고;

R^2 는 수소 원자 또는 C_1~C_4 탄화수소 라디칼을 나타내며;

R^3 는 수소 원자 또는 C_1~C_4 탄화수소 라디칼을 나타내고;

R^4 및 R^5 는, 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 수소 원자, 또는 탄소수 1 또는 2의 알킬 라디칼을 나타내고, 단, 이들 두 라디칼 중 하나 이하가 수소 원자이며;

X 는 수소 원자, C_1~C_6 탄화수소 라디칼, 또는 포스페이트, 카르복실레이트, 술페이트 또는 술포네이트기를 나타내고;

m 은 0(배제됨) 내지 20 범위에서의 평균 수이며;

n 은 0(배제됨) 내지 50 범위에서의 평균 수이고;

p 는 X 의 특성에 따라, 1 또는 2 이다).

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 라디칼 R^1 이 하나 이상의 히드록실기를 임의로 갖는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_{10}~C_{22} 탄화수소 라디칼인 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 라디칼 R^1 이 포화 C_{10}~C_{22} 지방산에서 유도된 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 4.

제 2 항에 있어서, 라디칼 R^1 이 하나 이상의 에틸렌계 불포화 결합을 포함하는 C_{10}~C_{22} 지방산에서 유도된 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 라디칼 R^1 이 동물성 또는 식물성 오일에서, 또는 상기 언급된 오일의 가알콜분해로부터 생성된 생성물에서 유도된 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 라디칼 R^2 및 R^3 가, 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 수소 원자, 또는 메틸 라디칼, 에틸 라디칼, 프로필 라디칼 또는 이의 이성질체, 또는 부틸 라디칼 또는 이의 이성질체와 같은 포화 C_1~C_4 탄화수소 라디칼을 나타내는 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 라디칼 R^4 및 R^5 가 수소 또는 메틸 라디칼에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 폴리알콕시화 슈퍼아미드의 제조 방법으로서, 하기 사용된 다양한 반응물의 비율이 화학식 I 또는 II 가 만족되도록 하는 비율로, 하기의 단계를 수행하는 것을 특징으로 하는 방법:

a) 먼저, 그의 산 유도된 부분이 하나 이상의 히드록실기를 가질 수 있는, 선형, 분지형 또는 시클릭, 포화 또는 불포화 C_7~C_{22} 탄화수소 라디칼이며; 알콜 유도된 부분이 C_1~C_4 탄화수소 라디칼인 지방산 에스테르를 염기성 화합물의 임의 존재 중에 화학식 NH_2R^2-CH_2-CHR^3-OH 또는 NH-(CH_2-CHR^3-OH)$_2$ 인 알칸올아민과 반응시키고;

b) 단계 a) 의 말기에 수득된 생성물을 화학식: $HR^4C\text{-}C\,R^5H$ (V, O) (식 중, R^4 및 R^5 는 상기 정의된 바와 같음)의 화합물과 반응시키고;

c) 단계 b)의 말기에 수득된 생성물을 에틸렌 옥시드와 반응시킴.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 에멀션화제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 오일, 오일 유도체용 또는 지방산 에스테르용 (이들 화합물들은 단독으로 또는 혼합물로서 존재) 에멀션화제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 11.

제 9 항에 있어서, 금속 처리 또는 형성에 사용되는 유체에의 첨가제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 유체에서의 폴리알콕시화 슈퍼아미드의 양이 상기 유체의 0(배제됨) 내지 40 중량% 의 범위인 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 13.

제 10 항에 있어서, 유체에서의 오일의 양이 상기 유체의 80 중량% 이하로 나타나는 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 14.

제 10 항에 있어서, 물 함량이 유체의 0(배제됨) 내지 50 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 15.

제 10 항에 있어서, 유체가 기타 에멀션화제를 유체의 0 내지 30 중량% 범위의 양으로 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 16.

제 10 항에 있어서, 유체가 지방산 및 지방산 에스테르와 같은 하나 이상의 윤활화 첨가제; 또는 하나 이상의 극압 첨가제, 또는 하나 이상의 부식방지제, 살생물제, 살균제, 소포제를 0 내지 20 중량% 범위의 양으로 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 17.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 부식방지제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 18.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활화제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 19.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, X 가 포스페이트 라디칼이고, 마모방지제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 20.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, X 가 카르복실레이트 라디칼이고, 분산화제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 21.

제 3 항에 있어서, 라디칼 R^1 이 라우르산, 카프르산, 데카노산, 스테아르산, 이소스테아르산, 가돌레산, 미리스트산 및 이의 혼합물에서 유도된 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 22.

제 4 항에 있어서, 라디칼 R^1 이 린데르산, 미리스톨레산, 팔미톨레산, 올레산, 페트로셀렌산(petroselenic acid), 도에글산(doeglic acid), 에루크산, 리놀레산, 리놀렌산, 이산산(isanic acid), 스테아로돈산, 아라키돈산, 키파노돈산(chypanodonic acid), 리시놀레산 및 이의 혼합물에서 유도된 것을 특징으로 하는 폴리알콕시화 슈퍼아미드.

청구항 23.

제 8 항에 있어서, 말단 수소 원자를 탄화수소 라디칼, 포스페이트 관능부, 카르복실레이트 관능부, 술페이트 관능부 또는 술포네이트 관능부로 치환하기 위한, 단계 c) 동안 수득한 생성물의 관능화 단계 d)를 단계 c) 이후에 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.