

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C07C 69/732

(45) 공고일자 1990년05월 14일
(11) 공고번호 90-003300

(21) 출원번호	특1987-0008082	(65) 공개번호	특1988-0001563
(22) 출원일자	1987년07월24일	(43) 공개일자	1988년04월25일
(30) 우선권 주장	Z1258A/86 1986년07월25일 이탈리아(IT)		
(71) 출원인	에니켄 신테시 쏘시에떼 피 아찌오니 게를라모 후시나 이탈리아공화국, 팔레르모, 비아 루게로 세티모, 55		
(72) 발명자	카를로 네리 이탈리아공화국, 밀란, 산도나토 밀라나세, 비아 유로파 32 네리오 노다리 이탈리아공화국, 크레모나, 스피노 다다, 비아 이탈리아 9 기오반니 산드레 이탈리아공화국, 밀란, 산도나토 밀라나세, 비아 파스콜리 36/A		
(74) 대리인	강명구		

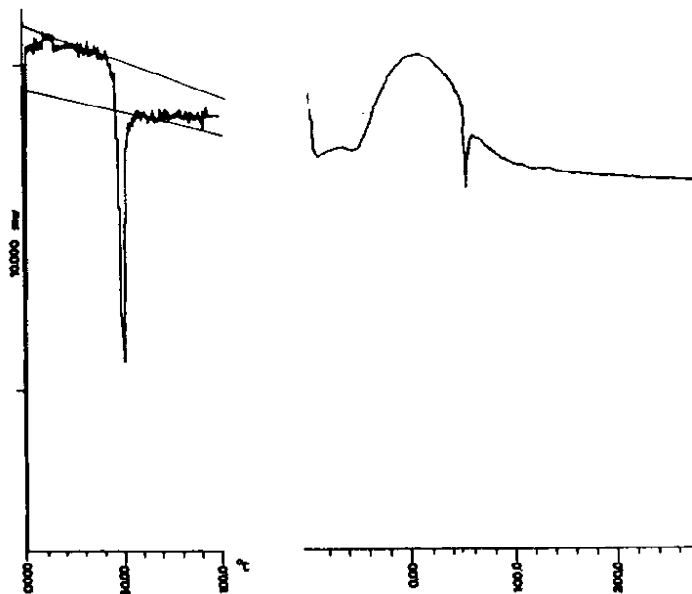
심사관 : 김동수 (특허공보 제1869호)

(54) 무정형구조의 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피온일-옥시메틸]메탄, 이의 제조방법 및 이의 안정제로서의 용도

요약

내용 없음.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

무정형구조의 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피온일-옥시메틸]메탄, 이의 제조방법 및 이의 안정제로서의 용도

[도면의 간단한 설명]

제 1a 도는 회절주사의 작도를 나타낸다.

제 1b 도는 제 1a 도와는 다른 가열 및 냉각형태에 따라 추적된 회절주사의 작도를 나타낸다.

제 2 도는 상품 ANOX 20의 X-선 회절형태이다.

제 3 도는 본 발명에 따라 제조한 시료의 X-선 회절형태이다.

제 4 도는 본 발명에 따라 제조한 시료의 IR 스펙트럼이다.

제 5 도는 상품 ANOX 20의 IR 스펙트럼이다.

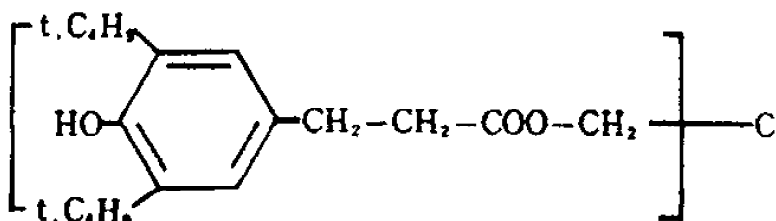
제 6 도는 상품 ANOX 20의 HPLC 작도이다.

제 7 도는 무정형 시료의 HPLC 작도이다.

[발명의 상세한 설명]

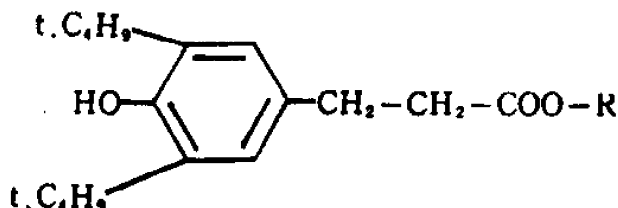
본 발명은 무정형구조의 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄, 이의 제조방법 및 이의 보다 특별히 유기고분자용 안정제로서의 용도에 관한 것이다.

테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄은, 유기물질용의 안정제로서, 특별히는 예로 미국특허 제 3,644,428호에 개시된 것같은, 광선 및/또는 염의 작용에 의하여 산화분해를 일으키는 유기고분자용 안정제로서 복용하며, 아래의 구조식을 가지는 화합물이다 :



더우기, 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄의 상품은 Irganox^(R) 1010라는 상표로서 Ciba-Geigy가 시판되며, Anox^(R) 20이라는 상표로 이태리의 Bozzetto회사의 판매라는 것과 같은 것으로 알려져 있다.

테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄의 제조에 일반적으로 사용되는 방법은 3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산 메틸 및 에틸을



(여기서 R는 메틸 또는 에틸그룹) 상기 언급된 미국특허 제 3,644,428호에 개시된 것과 같이 에스테르 전이촉매의 존재하에 조작하면서 펜타에리트리톨로 에스테르 전이반응하는 것을 포함한다.

에스테르 전이반응으로 수득되는 것같은, 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄은 연화점이 50-60℃인 유리모양의 고체 또는 용점이 80-90℃인 고체일 수 있다. 이들은 대부분 시판할 수 없는 불순물이거나 착색된 생성물이 된다.

그리하여, 변색현상을 배제하거나 최소한 감소시키는 목적으로, 본 기술분야에서 통상적으로는 유기 용매로 재결정처리하며, 이러한 처리로서 120℃때의 융점을 가지는 결정체 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄을 생성한다. 이러한 선행기술을 위하여 유럽특허 제 32,459호 명세서의 페이지 2를 참조한다.

실제에 있어서는, 공지된 상품인 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄은 결정체 고체로서 각종 동소체 형태로서 존재하며 110 내지 125℃ 범위의 융점을 나타낸다.

끝으로 상기한 유럽특허 제 32,459호는 결정체 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄은 개시하는데, 이는 X-선 회절에서 특별한 성질과 110 내지 118℃의 융점을 나타낸다.

고융점의 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄은 고밀도 폴리에틸렌의 취입성형 및 천연고무의 처리의 경우와 같이 고분자를 비교적 저온도에서 처리하는 경우에 이러한 사용분야에서의 유기고분자의 안정화와 관련되는 문제점을 야기한다.

이러한 경우에는, 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄은 용융치 않고, 그리하여 그의 안정화 작용을 수행치 못하며, 또는 부분적으로 응용하며 비균질로 분산시키는 문제점을 발생시켜서 분리된 결정체가 존재함으로 인하여 수득되는 최종제품에 잘 깨어지는 영역이 형성된다.

금번 발견한 것은 무정형구조를 가지고 인화점이 낮아서 상기한 것같은 공지기술의 결함을 극복하는

테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄을 수득할 수가 있다는 것이다.

그러므로 한가지 형태에 따르면, 본 발명은 안정된 무정형구조이고 낮은 연화점을 가지는 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄의 제조방법에 관하며, 이 방법은 필수적으로 결정체 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄을 용융시키고, 다음에 이것을 급냉시키는 처리를 하여 용융물질을 고체화하는 것을 포함한다.

또다른 형태에 따르면, 본 발명은 무정형구조를 가진 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄에 관하며, 이것이 40℃ 내지 50℃ 범위에 포함되는 유리전이온도(T_g)를 나타내고 50℃ 이상 200℃까지의 온도에 흡열 용융피크로부터 유리되는 것을 특징으로 하며, 전술한 측정은 DSC(Differential Scanner Calrimetry)법으로 실시하고 전술한 무정형 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄은 DSC로서 -100℃ 내지 +100℃의 온도 사이에서 최소한 4시간의 가열 및 냉각 사이클중에 전술한 특징으로 변치않고 유지한다.

더우기, "무정형"의 용어는 여기서 본 발명에 따른 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄이 $\text{CuK}\alpha$ 방사선과 닉켈여과기를 사용하는 Philip 분할 고니오미터의 수단에 의해서 실시하는 X-선 분석에서 회절 스펙트럼을 나타내지 않는다는 것을 의미한다.

본 발명에 따른 안정된 무정형형태의 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄은 다음의 사실로서 확인되는데, 이 사실이란 80 내지 120℃의 범위의 온도에서 그 점성도값을 ROTOVISCO 개기(MV II 400시스템, Y=57.6)로 측정할때, 그값이 아래의 표에 보고된 것으로 수득되는 대표치가 된다는 것이다.

온도(℃)	점성도(파스칼, 초)
80	400.0
90	52.0
100	7.0
120	1.0

이렇게 측정한 점성도값은 본 발명에 따른 무정형 형태의 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄의 안정도를 나타내는 것 이외에도 60℃보다 약간 높은 온도에서 천연고무를 저작(咀嚼)하는 것과 같이, 비교적 저온도에서 유기고분자를 처리하는 목적으로 이것을 사용할 수가 있음을 나타낸다. 분명하게, 본 발명에 따른 무정형의 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄을 예로 비닐 고분자, 올레핀 고분자, 디올레핀 고분자, 고분자 합금, 등과같은 어떤 유기고분자가 광선 및/또는 열에 의해서 산화분해되지 않도록 안정화시키는 데 사용할 수 있다.

그러하여, 또다른 형태에 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 무정형 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄의 안정화 량과 유기고분자를 포함하는 안정화된 고분자 조성물에 관한다.

본 발명의 또다른 형태는 결정체 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄을 그의 용점이상으로 가열하고 다음에 소위 용융물질을 급히 냉각하는 것을 필수적으로 포함하는, 무정형 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄의 제조를 포함한다.

의도한 목적을 위하여, 대략 100℃ 이상이고, 일반적으로 107℃ 내지 125℃ 범위를 포함하는 용점을 가지는 어떤 결정체 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄을 사용할 수 있다.

이러한 용융온도를 가지는 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄은 일반적으로 95중량%보다 높은 순도를 가진다.

용융물질을 급히 고체화시키는데 적합한 급한 냉각은 본 기술분야에서 공지된 어떤 방법으로도 얻을 수 있다.

바람직한 방법에는 예로서 실온과 같거나 이보다 낮은 온도에서 용융물질을 차가운 금속시이트에 쏟고 ; 예로서 실온이나 이보다 낮은 온도로 유지되는 또다른 비반응성의 차가운 액체나 물속으로 용융물질을 쏟고 ; 제립기술과 유사한 기술에 의해서 이 용융물질을 가스(예로 질소와 같은)속으로 점적으로 냉각시키는 것으로 구성된다.

이러한 기술로서 여건에 따라 스케일링 및/또는 분쇄처리할 고체 몸체로서 또는 소요의 크기를 가지는 자유-유동성의 입자로서, 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄을 수득할 수 있게 한다.

아래의 실험 실시에는 본 발명을 설명하는 것이되 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[실시예 1]

Bozzetto(이태리)사가 ANOX^(R) 20라는 상표로 판매하는 상품인, 결정체 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄을 사용하였으며 ; 이는 98.5중량%의 순도와 122.5℃의

용점을 가진다.

이 제품은 에스테르 전이반응촉매의 존재하에 3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온산 메틸을 펜타에리트리톨로 에스테르 전이반응시키고 이 반응 생성물을 유기용매로부터 결정화하여 수득하였다.

기계적 교반기가 있고 가열유체를 순환시키기 위한 자켓을 설치한 1^l 용량의 유리반응기에 250g의 ANOX 20을 주입하였다.

이 자켓속으로 기름을 주입하면, 온도가 140℃로 상승되며, 처리된 물질을 질소분위기하에서 교반한다. 이 물질이 완전히 용융되면, 이것을 실온(20-25℃)으로 유지되는, 50×50cm의 알루미늄 시이트에 쏟는다.

시이트 위에는 깨끗한 층이 형성되는데, 이 층은 유리같은 물질로 고체화한다. 이 물질이 완전히 냉각되면, 이것을 100-500미크론대의 평균입자크기를 가진 분말을 수득할때까지 약절구에서 유봉으로 분쇄한다.

이와같이, 무정형 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄을 수득하고, 이것을 아래와 같이 점검처리한다.

DSC점검

이 시료를 알루미늄 캡슐속에 밀봉하고, 개기(Mettler TC 10 처리기가 달린 Mettler TA 3000)의 시료-호울더속에 삽입하고 질소분위기에서 100℃까지 10℃/분의 속도로 가열한다 ; 그리고 이 온도에서 15분간 방치하고, 끝으로 -100℃까지 냉각시킨다. 가열단계중에, 흡열피크가 관찰되는데, 이 피크는 48℃에서 중심이 되고(제 1a 도) ; 냉각단계중에는 이 흡열피크는 39.1℃에서 관찰된다.

가열과 냉각조작을 세번더 반복하면, T_g에 대해서 아래의 값을 대표적으로 얻는다 :

-47.6℃ (가열)

-40.1℃ (냉각)

46.8℃ (가열)

40.8℃ (냉각)

48.2℃ (가열)

39.7℃ (냉각)

마지막 냉각후, 시료를 다시 200℃까지 가열한다(20℃/분) ; 주사된 온도범위내에서 다른 열적 현상의 나타남이 없이 T_g가 47℃로서 얻어진다.

X-선-점검

분쇄한 시료를 Philips 분말 촉각기의 시료 호울더 내측에 넣고, 그 회절 스펙트럼을 CuK-방사선을 사용하여 기록하고 ; 기록된 회절 스펙트럼은 제 3 도에 표시되고, 한편으로 제 2 도는 처리하기전의 결정체 제품 ANOX^(R) 20의 회절그램을 나타낸다.

IR-검정

분쇄한 시료를 KBr로서 정제로 압착하고 그의 IR 흡수 스펙트럼을 기록한다. 이 IR 흡수 스펙트럼을 제 4 도에 나타내며 여기서 밴드의 아래의 감도한계(resolution)가 결정체 제품 ANOX^(R) 20(제 5 도)의 그것과 관련시켜 관찰되고 ; 이 아래쪽 감광한계는 비-조직적 시스템의 대표치가 되고 ; 같은 히드록시 밴드는 3500cm⁻¹에서의 성분으로 더 넓은 결과를 가져온다.

점성도 점검

이 점검은 이 개시물에 보고된 것과 같은 방법으로 실시하여 유사한 결과를 얻었다.

HPLC(고압액체 크로마토그래피)에 의한 분석적 점검

이 시료의 적정으로 불변(98.2%)의 결과를 얻으며, 존재하는 불순물의 분포에서 변화가 없는 것으로 관찰된다. 이 제 6 도의 HPLC분석은 결정체 제품 ANOX^(R) 20의 것이고 제 7 도는 상응하는 무정형 시료의 것을 나타낸다.

[실시에 2]

140℃에서 용융된 결정체 ANOX^(R) 20의 200g을 전기로 가열된 모관(내경 1mm)을 통해 실온(20-25℃)에서 21의 탈이온수를 포함하는 용기속으로 적하한다.

무정형의 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피온일-옥시메틸]메탄을 약 5mm크기로 구슬로서 수득한다.

이 생성물은 실시예 1에서 기술된 것과 같은 특성과 처리를 하고, 모두 유사한 결과를 얻었다.

[실시에 3]

140℃에서 용융된 결정체 ANOX^(R) 20의 200g을 전기로 가열된 모관(내경 1mm)을 통하여 직경이 20cm

이고 길이가 2m이며 유리튜브의 상부에 적화하며, 이 속에는 질소가 200l/hr의 유량으로 바닥으로부터 튜브속으로 흐른다.

튜브의 바닥에는 무정형 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄으로 된 직경이 약 3mm인 깨끗한 구슬이 수득된다.

이 생성물을 실시예 1에 기술된 것과 같은 특성과 검사처리를 하여, 모두 같은 결과를 얻었다.

[실시예 4]

Himont사가 판매하는, 상품 폴리프로필렌 FLF 20의 400g을 평상식 혼합기에서 0.4g의 상품 결정체의 산화방지제 ANOX^(R) 20(0.1중량%)와 혼합시키고 이 혼합물을 Erebender 압출기(D=19, L=250, 압축비 1:4, rpm=50, 온도윤관 19/235/27 0/270)를 통하여 일곱번 압출한다. 임의의 압출중에 입자의 일부분을 빼내어서 Mecbeth 비색기로 Melt-Flow Index(MFI)(190℃ ; 2.16kg)와 Yellow Index(YI)를 측정하였다.

실시예 1에서 수득한 무정형 화합물의 0.4g을 사용하여 같은 조작을 실시하였다.

이런 시험의 결과는 표 1과 2에 각각 보고되어 있다.

표 1

압출번호	1	3	5	7
MFI	5.87	7.54	9.04	10.78
YI	-0.75	2.69	3.86	7.59

표 2

압출번호	1	3	5	7
MFI	5.57	7.18	8.69	10.28
YI	-2.23	1.11	4.09	7.40

두 시험이 실험 오차허용범위내에서 같은 결과를 가진다고 말할 수가 있다.

이 사실로서 무정형의 안정제가 그의 안정화 특성을 위태롭게 하지 않는다는 것을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

무정형구조의 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄에 있어서, DSC(Differential Scanner Calorimetry)방법으로 측정하여, 약 40℃ 내지 50℃의 온도범위내에 포함되는 유리전이온도(T_g)를 나타내고 50℃ 이상과 200℃ 이하의 온도범위에서 흡열 용융피크가 없는 것을 특징으로 하며, DSC에서-100℃ 내지 +100℃의 온도사이에서 최소한 네번의 가열 및 냉각 사이클중에 전술한 무정형 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄이 또한 전술한 특성을 변치않고 유지하는, 무정형구조의 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄.

청구항 2

제 1 항에있어서, $\text{CuK}\alpha$ 방사선을 사용하는 X-선에서, 제 3 도에 보고된 것과 같은 성질과 IR 분석에서 (KBr 정제) 제 4 도에 보고된 것과 같은 성질을 나타내는 것을 특징으로 하는, 무정형구조의 테트라키스 [3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄.

청구항 3

결정체 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄이 95중량%이상의 순도를 가지며, 100℃ 이상의 용점을 가지며 이 용융물을 급격히 냉각시켜 고체화하는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 및 제 2 항의 무정형 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 급격한 냉각을 차가운 금속시이트에 용융물질을 쏟아서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 급격한 냉각을 물속에 용융물질을 쏟아서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

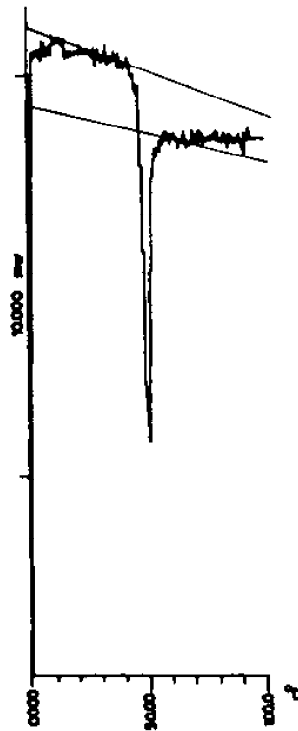
제 3 항에 있어서, 급격한 냉각을 제립기술과 유사한 기술의 수단으로 용융물질을 점적으로서 가스와 접촉시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 및 제 2 항의 무정형 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온일-옥시메틸]메탄의 안정제 량과 유기고분자를 포함하는 안정화한 고분자 조성물.

도면

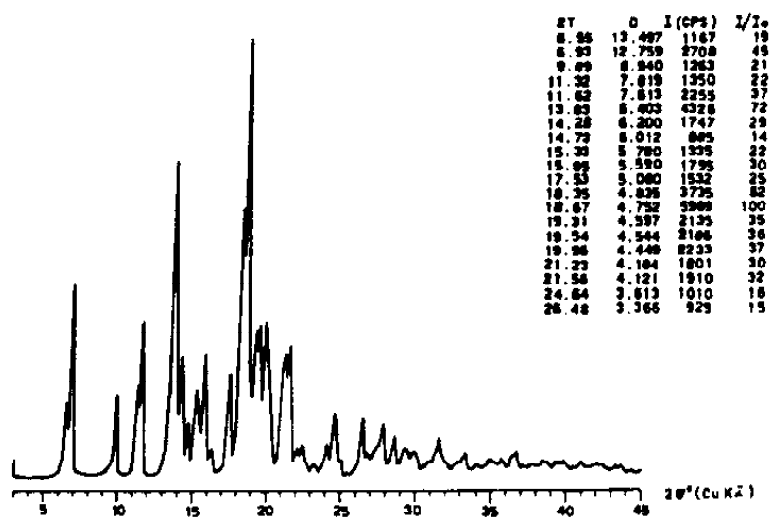
도면 1A



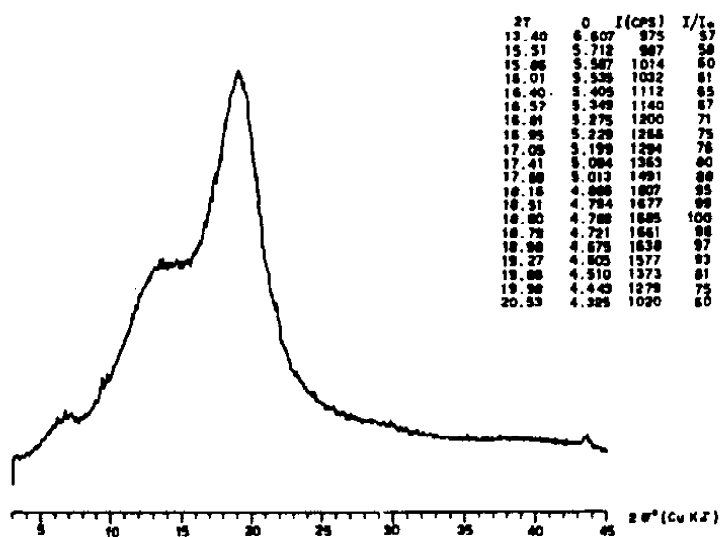
도면 1B



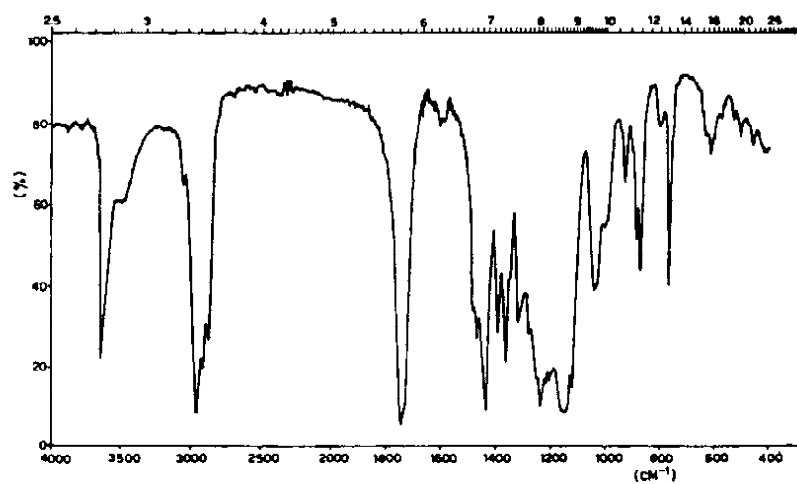
도면2



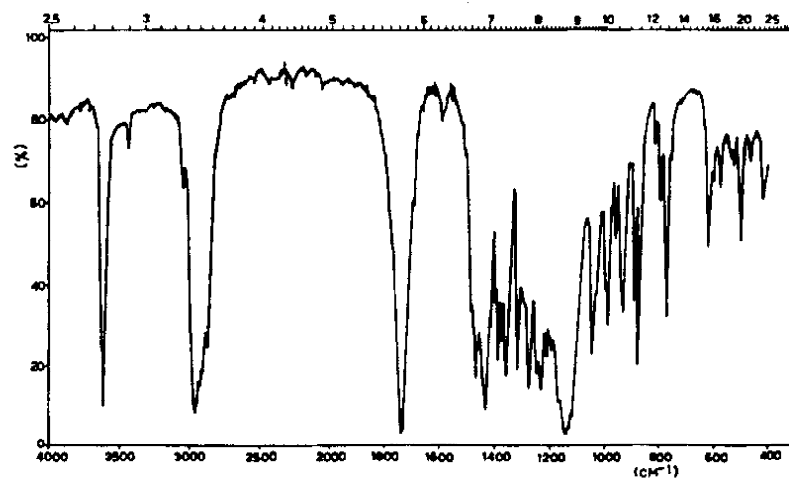
도면3



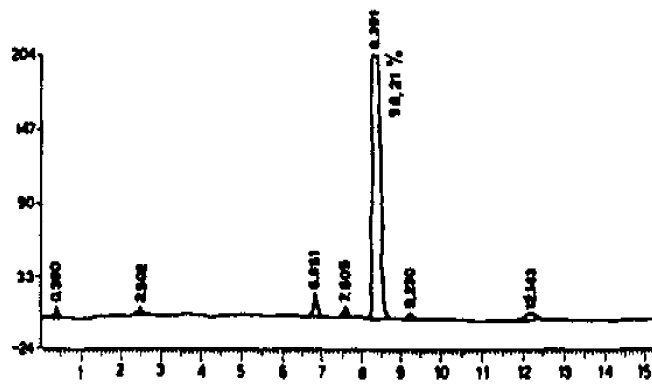
도면4



도면5



도면6



도면7

