(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 6/00

(45) 공고일자 1999년01월15일
(11) 등록번호 특0162254
(24) 등록일자 1998년08월29일

(21) 출원번호 특1991-001142
(22) 출원일자 1991년01월23일
(65) 공개번호 특1991-014407
(43) 공개일자 1991년08월31일

(30) 우선권주장 229/90-6 1990년01월24일 스위스(CH)

(73) 특허권자 시바-스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드 윌터 클리웨인, 한스-피터 위트린
스위스연방 4057 바젤 클라이벡스트라세 141

(72) 발명자 한스 몰렛
스위스연방 4153 라이나흐 미쉘리스트라세 75
마르틴 홀러
스위스연방 4312 마그덴 슐스트라세 11

(74) 대리인 이태희

심사관 : 백영란

(54) 산화방지제를 함유하는 수성 유제 및 그의 제조방법

요약

본 발명은 유체를 기준으로 하여 a) (가) 페놀성 산화방지제 및 (나) 티오디프로피온산 에스테르 및/또는 (다) 유기포스파이트로부터의 산화방지제 10 내지 40중량%, b) 일반식 R-COOY(여기에서, R은 C_3-C_{18}알킬, C_3-C_{18}알켄일 또는 페닐 -C_3-C_{18}알킬이고, Y는 알칼리금속임)의 계면활성제 0.25 내지 10중량%, c) 일반식 R'-OH(여기에서, R'은 C_4-C_{19}알킬, C_4-C_{19}알켄일 또는 페닐-C_4-C_{19}알킬임)의 알코올 0.25 내지 10중량%, 및 d) 100중량%로 만들기 위한 나머지 물을 함유하는 저장-안정성의 침전되지 않은 유제에 관한 것이다.

특히 유화중합된 중합체 및 공중합체, 예컨대 ABS를 안정화시키기 위하여 이 유제를 사용한다.

명세서

[발명의 명칭]

산화방지제를 함유하는 수성 유제 및 그의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유화중합된 중합체 및 공중합체를 산화에 의한 영향으로부터 안정화시키기 위하여 사용하는 산화방지제를 함유하는, 저장 안정성이 있고 침전되지 않는 유제에 관한 것이다. 페놀성 산화방지제를 함유하는 저장-안정성 분산액을 제조하는 방법은 미합중국 특허 3,962,123호로부터 알려져 있다. 고체인 페놀성 산화방지제 외에 이들 분산액은 지방산 비누 또는 비이온성 또는 음이온성 계면활성제 및 물을 함유한다. 각종 성분을 혼합함으로써 이러한 분산액을 제조한다. 여기에서는 고속 교반기를 사용하여 불리한 방식으로 혼합해야만 한다. 이것은 분산액을 제조하는데 높은 에너지 소비를 포함하여 장치에 많은 비용이 필요하다는 것을 의미한다.

최근 에너지원을 보호하면서 숙련자가 간단한 방식으로 제조할 수 있는 산화방지제를 함유하는 신규한 저장-안정성 유제를 발견하였다.

본 발명에 따르면, 본 유제는 유제를 기준으로 하여

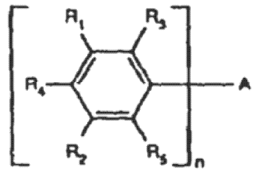
a) 하기 일반식(I)의 화합물(가)로부터의 페놀성 산화방지제 1이상 및 하기 일반식(II)의 화합물(나) 및/또는 하기 일반식(III)의 화합물(다)로부터의 산화방지제 1이상 10내지 40중량%,

b) 일반식 R-COOY(여기에서, R은 C_3-C_{18}알킬, C_3-C_{18}알켄일 또는 페닐-C_3-C_{18}알킬이고, Y는 알칼리금속임)의 계면활성제 0.25 내지 10중량%,

c) 일반식 R'-OH(여기에서, R'은 C_4-C_{19}알킬, C_4-C_{19}알켄일, 페닐-C_4-C_{19}알킬임)의 알코올 0.25 내지 10중량%, 및

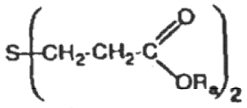
d) 100중량%가 되도록 보충된 물을 함유한다:

화학식 1



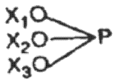
(I),

화학식 2



(II),

화학식 3



(III),

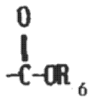
상기식에서, R_1은 C_1-C_{18}알킬, C_5-C_{12}시클로알킬, C_1-C_4알킬-치환된 C_5-C_{12}시클로알킬, 페닐 또는 C_7-C_9아랄킬이거나, 또는 R_4가 H 또는 C_1-C_4알킬이고 R_5가 -OH인 경우, R_1은 부가적으로 수소가 될 수 있으며,

R_2는 -H, C_1-C_{18}알킬, C_5-C_{12}시클로알킬, C_1-C_4알킬-치환된 C_5-C_{12}시클로알킬, 페닐 또는 C_7-C_9아랄킬이고,

R_3은 -H 또는 CH_3이고,

n은 1 또는 2이고,

(i) n이 1인 경우,

A는  이고,

x는 0내지 6이며,

R_6은 -H, C_1-C_{23}알킬, C_5-C_{12}시클로알킬 또는 C_1-C_4알킬-치환된 C_5-C_{12}시클로알킬이며,

R_4는 -OH이고,

R_5는 -H이거나, 또는

(ii) n이 2인 경우,

A는 이고,

x는 0내지 6이고,

X는 산소 또는 황이며,

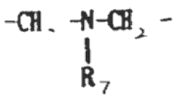
a는 2내지 6이고,

b는 3내지 40이고,

R_4는 -OH이며,

R_5는 -H이거나, 또는

(iii) n이 2인 경우,



A는 -S-, -O-, $-CH_2-S-CH_2$, 또는 C_1-C_{20}알킬렌라디칼이며,

R_4는 -OH이고, R_5는 -H이거나, 또는 R_5는 -OH이고, R_4는 -H 또는 C_1-C_4알킬이고,

R_1은 부가적으로 -H이고,

R_n은 C_1-C_{18}알킬; 비치환, 히드록시-치환 또는 C_1-C_{18}알킬-치환된 페닐; 또는 페닐-또는 히드록시페닐-치환된 C_1-C_{18}알킬이며,

R_a는 C_8-C_{18}알킬이고,

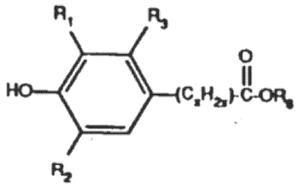
X_1, X_2 및 X_3은 동일하거나 또는 상이하며, C_6-C_{18}알킬, C_6-C_{18}알켄일, C_5-C_7시클로알킬, 페닐 또는 C_1-C_{18}알킬-치환된 페닐이다.

본 발명은 또한 산화방지제를 일반식-R-COOY의 계면활성제, 일반식 R'-OH의 알코올 및 물과 가열 및 혼합하고 필요한 경우 물을 더 첨가하여 목적하는 농도를 만드는 것을 포함하는, 산화방지제(가), (나) 및/또는(다) 및 물을 함유하는 저장-안정성의 침전하지 않는 유제를 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 식에서, 부호는 상기식에서 정의한 바와 같다. 산화방지제를 일반식 R-COOH의 산 및 일반식 R'-OH의 알코올과 가열 및 혼합한 후 알칼리금속 수산화물 1종 이상, 알칼리금속중탄산염 1종 또는 알칼리금속 탄산염 1종의 수용액을 혼합물에 첨가하고(이 때, 유제를 제조하는데 필요한 물의 1 내지 20중량%를 얻고자 하는 알칼리금속 화합물용 용매로서 사용하고 산을 기준으로 하여 거의 동량의 알칼리금속 화합물을 사용함) 나머지 물을 첨가하여 유제의 농도를 맞춤으로써 이 방법을 바람직하게 행한다. 이 공정에서는 바람직하게는 액체형태로 또는 가열하여 수득한 액화된 형태로 산화방지제를 첨가한다.

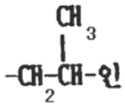
사용되는 산화방지제는 액체 또는 고체일 수 있다. 본 발명은 특히 상온에서 고체형태인 산화방지제에 관한 것이다.

유리한 산화방지제(가)인 화합물은 하기 일반식(Ia)의 화합물이다:

화학식 4



상기식에서, R_1, R_2, R_3 및 R_6은 상기에서 정의한 바와 같으며, x는 2 또는 3이다.

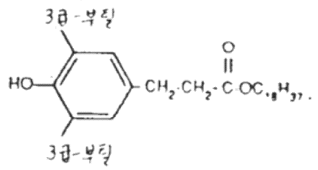


언급한 특히 유리한 화합물은 기-(C_xH_{2x})-가-CH_2-CH_2-또는

일반식(Ia)의 화합물이다.

더욱 바람직한 화합물은 R_1이 메틸 또는 3급-부틸이고, R_2가 3급-부틸이며, R_3이 수소인 일반식(Ia)의 화합물이다. 바람직한 화합물은 또한 R_6이 C_4-C_{18}알킬, 특히 바람직하게는 C_{12}-C_{18}알킬인 일반식(Ia)의 화합물이며, C_{12}-또는 C_{18}알킬 라디칼 R_6이 특히 바람직하다.

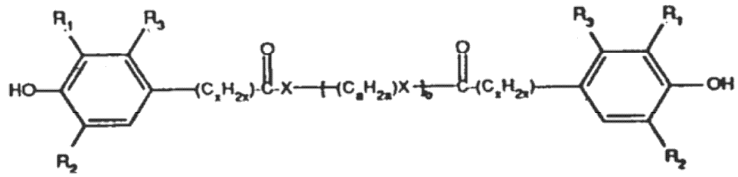
특히 바람직한 일반식(Ia)의 화합물은



이다.

일반식(Ia)의 화합물은 미합중국 특허 3,644,482호로부터 공지되어 있으며, 예컨대 상기 특허에 기재되어 있는 방식으로 제조될 수 있다.

유리한 화합물은 하기 일반식(Ib)의 화합물이다:



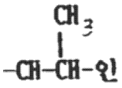
(Ib),

상기식에서, X,R_1, R_2 및 R_3은 상기에서 언급한 의미를 가지며,

x는 2 또는 3이고,

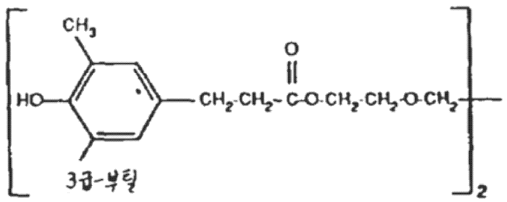
a는 2 내지 4이며,

b는 3 내지 28이다.

바람직한 화합물은 R_1이 메틸 또는 3급-부틸이고 R_2가 3급-부틸이고 R_3이 -H인 일반식(Ib)의 화합물이다. 바람직한 화합물은 특히 X가 산소인 일반식(Ib)의 화합물이다. 바람직한 화합물은 기 $-(C_xH_{2x})-$가 $-CH_2CH_2-$또는  일반식(Ib)의 화합물이다. 더욱 바람직한 화합물은 a가 2인 일반식(Ib)의 화합물이다. b가 3인 일반식(Ib)의 화합물도 바람직하다.

특히 바람직한 일반식(Ib)의 화합물은

화학식 7

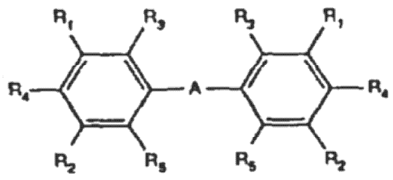


이다.

일반식(Ib)의 화합물은 독일 특허 공개2,133,374호로부터 알려져 있으며, 상기 특허에 기재되어 있는 방식으로 제조할 수 있다.

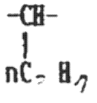
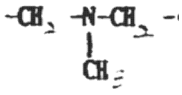
유리한 일반식(I)의 화합물의 다른 그룹은 하기 일반식(Ic)의 화합물이다:

화학식 8



(Ic),

상기식에서, R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5는 상기에서 정의한 바와 같고, A는 -S-,

CH_2-S-CH_2-, $-CH_2-$,  또는  이다.

바람직하게는, 상기 일반식(Ic)의 화합물에서 R_1 및 R_2는 독립적으로 -H 또는 C_1-C_4알킬, 특히 바람직하게는 메틸 또는 3급-부틸이다.

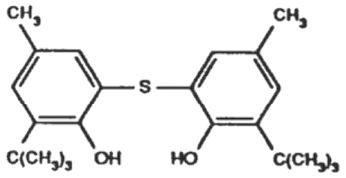
특히 바람직한 화합물은 R_1이 3급-부틸이고, R_2가 -H이고, R_3이 -H이며, R_4가 -OH이고, R_5가 메틸이거나; 또는 R_1이 3급-부틸이고, R_2가 메틸이며, R_3이 -H이며, R_4가 -OH이고, R_5가 -H인 일반식(Ic)의 화합물이다. 특히 바람직한 일반식(Ic)의 화합물에서 R_1 및 R_2는 3급-부틸이고, R_3 및 R_5는 -H이고, R_4는 -OH이

다.

또한, 일반식(Ic)의 화합물에서 특히 바람직하게는, R_1은 메틸이고 R_2는 3급-부틸이고, R_3 및 R_4는 -H이며, R^5는 -OH이다.

특히 바람직한 일반식(Ic)의 화합물은

화학식 9



이다.

일반식(Ic)의 화합물은 예컨대 영국 특허1,349,669호로부터 알려져 있다.

알킬R_1, R_2 및 R_7 또는 상기에서 정의한 C_1-C_{18}알킬기 R_1, R_2 및 R_7은 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2-부틸, 3급-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 헥실, 헵틸, 3-헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 또는 옥타데실; 2-에틸부틸; 1-메틸펜틸; 1,3-디메틸부틸; 1,1,3,3-테트라메틸부틸; 1-메틸헥실; 이소헵틸; 1-메틸헵틸; 1,1,3-트리메틸헥실 또는 1-메틸운데실이다. 특히 R_1 및 R_2는 C_1-C_4알킬이며 이 두 라디칼중 1개 이상은 바람직하게는 3급-부틸이다.

R_6은 C_1-C_{23}알킬일 수 있다. 예로서는 상기의 것들이 있으며 다른 예로는 아이코실, 헤니코실 또는 도코실이 있다.

R_4, 바람직하게는 R_1 및 R_2로서는 C_1-C_4알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2-부틸 및 3급-부틸을 언급한다. 메틸 및 3급-부틸이 특히 바람직하다.

R_6으로서는 C_4-C_{18}알킬 라디칼이 바람직하고 C_{12}-C_{18}알킬 라디칼이 특히 바람직하며, 라우릴 및 스테아릴 라디칼이 특히 중요하다.

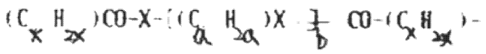
알킬 라디칼 R_7의 바람직한 예는 상기에서 R_1 및 R_2로서 언급한 것과 같은 C_1-C_4알킬 라디칼이고, 특히 바람직한 예는 메틸 및 n-프로필이다.

C_5-C_{12}시클로알킬기 R_1, R_2 또는 R_6은 예컨대 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로옥틸 또는 시클로도데실일 수 있다. C_1-C_4알킬-치환된 C_5-C_{12}시클로알킬기의 예는 2- 또는 4-메틸시클로헥실, 디메틸시클로헥실, 트리메틸시클로헥실 및 3급-부틸시클로헥실이다.

C_7-C_9아랄킬 R_1 또는 R_2의 예는 벤질 및 메틸벤질이다.

R_7은 C_1-C_{18}알킬-치환된 페닐, 예컨대 메틸페닐, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, 에틸페닐, 이소프로필페닐, 3급-부틸페닐, 디-3급-부틸페닐 또는 2,6-디-3급-부틸-4-메틸페닐일 수 있다.

C_1-C_{20}알킬렌 라디칼 A는 직쇄 또는 측쇄일 수 있으며; 그 예는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 트리메틸렌, 2,2-디메틸-1,3-프로판디일, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 데카메틸렌 또는 도데카메틸렌이고, 메틸렌이 바람직하다.



n이 1 또는 2인 경우, A가 일때 R_1 및 R_2는 독립적으로 C_1-C_4알킬이며, 두 라디칼 중 1개 이상은 특히 3급-부틸이다. R_3은 바람직하게는 -H이고, X는 산소이다. R_6은 특히 C_8-C_{18}알킬이다. A가 -S-, -O-, $-CH_2$ -S-CH_2-, $-CH_2N(R_7)CH_2$ -또는 알킬렌(바람직하게는 C_1-C_{12})인 경우, R_4 및 R_5는 상이하며 -H 또는 -OH이고, R_1, R_2 및 R_3은 독립적으로 C_1-C_4알킬 또는 -H이며, R_2는 바람직하게는 C_1-C_4알킬, 특히 3급-부틸이다.

언급한 산화방지제(가)는 개별적인 화합물로서 또는 다른 화합물과의 혼합물로서 사용될 수 있다.

일반식(II)의 화합물(나)에서 R_a는 C_8-C_{18}알킬이다.

이러한 알킬기의 예는 n-옥틸; 2-에틸헥실 및 n-노닐; 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 3,5,5-트리메틸헥실, 데실, 운데실, 도데실(라우릴), 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 및 옥타데실(스테아릴)이다.

유리한 화합물은 R_a가 C_{12}-C_{18}알킬인 일반식(II)의 화합물이고, R_a는 바람직하게는 C_{12}-C_{13}-또는 C_{18}-알킬 라디칼이다.

특히 바람직한 화합물은 R_a가 라우릴 또는 스테아릴 라디칼(라우릴 라디칼이 특히 바람직함)인

일반삭(II)의 화합물이다.

언급한 산화방지제(나)는 개별적인 화합물로서 또는 다른 화합물과의 혼합물로서 사용할 수 있다.

일반식(III)의 화합물(다)에서 알킬-치환된 페닐기는 1 내지 3개, 특히 1 또는 2개의 알킬기를 바람직하게 갖는다. 알킬 치환기에서 탄소원자의 총수는 바람직하게는 1 내지 18개, 특히 4 내지 18개이다. 특별히 언급해야 할 화합물은 X_1, X_2 및 X_3이 C_8-C_{18}알킬, 페닐 또는 1 또는 2개의 C_1-C_{12}알킬기(특히 C_4-C_{10} 알킬기)에 의해 치환된 페닐인 일반식(III)의 화합물이다. 특히 언급한 알킬페닐기가 바람직하다. X_1, X_2 및 X_3은 특히 유리하게는 동일하다. X_1, X_2 및 X_3은 특히 바람직하게는 C_4-C_{12}알킬기에 의해 치환된 페닐, 특히 옥틸- 또는 노닐페닐, 특별히 o-또는 p-노닐페닐이다.

C_6-C_{18}알킬 X_1, X_2 및 X_3은 예컨대 n-헥실, n-옥틸, n-노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실 또는 옥타데실이다. C_8-C_{18}알킬기가 바람직하다.

적합한 일반식(III)의 포스파이트는 트리옥틸, 트리데실, 트리도데실, 트리테트라데실, 트리스테아릴-, 트리올레일-, 트리페닐-, 트리크레실-, 트리스-p-노닐페닐 및 트리시클로헥실 포스파이트 및 아릴 디알킬 및 알킬 디아릴 포스파이트, 예컨대 페닐 디데실 포스파이트, (2,4-디-3급-부틸페닐) 디-도데실 포스파이트 및 (2,6-디-3급-부틸페닐) 디-도데실 포스파이트이다. 트리스-노닐페닐 포스파이트가 바람직하다. 노닐기는 예를 들어 o- 또는 p-위치에 있을 수 있으며, 또는 이들 기는 이성질체 혼합물일 수 있다. 일반식(III)의 화합물(다)는 통상 산화방지제 대신 가공 안정화제라고 칭해진다.

산화방지제(나) 및 /또는 (다)에 대한 산화방지제(가)의 혼합비는 예컨대 3:1 내지 1:5이고, 2:1 내지 1:3의 비율이 유리하다. 이 비율은 중량부로서 나타낸 것이다.

본 발명에 따른 유제가 화합물(가), (나) 및 (다)를 함유하는 경우, 이들의 혼합비는 예컨대 2:1 내지 3:1 내지 3, 특히 1:1 내지 2:1 내지 2, 예컨대 1:2:2이다.

유제는 유제가 제조되는 동안 카르복시산 R-COOH와 알칼리금속 Y의 화합물, 바람직하게는 그의 수산화물, 탄산염 또는 중탄산염으로부터 생성된 일반식 R-COOY의 계면활성제를 또한 함유한다.

계면활성제의 예는 R이 C_3-C_{18}알킬인 것이다. 이러한 계면활성제는 예를 들어 부티르산(부탄산), 이소부티르산(2-메틸프로판산), 발레르산(펜탄산), 이소발레르산(3-메틸부탄산), 피발산(2,2-디메틸프로판산), 라우르산(도데칸산), 미리스트산(테트라데칸산), 팔미트산(헥사데칸산) 및 스테아르산(옥타데칸산)의 알칼리금속 염이다.

바람직한 염은 8 내지 18개, 특히 12 내지 18개의 탄소원자를 갖는 산(예 : 라우르산, 미리스트산, 팔미트산 및 스테아르산)의 염이다. 특히 바람직한 염은 라우르산 및 스테아르산의 염이다.

전술한 산은 페닐기에 의해 유리하게는 말단에서 치환될 수 있다. R이 직쇄 또는 측쇄일 수 있는 C_3-C_{18} 알켄일인 경우, 언급할 수 있는 산은 메타아크릴산(2-메틸프로펜산), 크로톤산(트랜스-2-부텐산), 이소크로톤산(시스-2-부텐산), 올레산(시스-9-옥타데센산), 엘라이드산(트랜스-9-옥타데센산), 소르브산(트랜스, 트랜스-2,4-헥사디엔산), 리놀레산(시스, 시스-9,12-옥타데카디엔산) 또는 리놀렌산(시스, 시스, 시스-9,12,15-옥타데카트리엔산)이다.

언급한 산 상호간의 혼합물 또는 예컨대 톨유(tall oil)로 알려져 있는 시판중인 산 혼합물도 적합하다.

알칼리금속의 화합물, 특히 알칼리금속 수산화물, 알칼리금속 중탄산염 및 알칼리금속 탄산염에서, 알칼리금속(부호 Y)은 li, Na, K, Rb 또는 Cs일 수 있다. 알칼리금속 수산화물, 알칼리금속 탄산염 및 알칼리금속 중탄산염의 혼합물이 가능하다. 알칼리금속 수산화물 및 알칼리금속 탄산염이 유리하고 알칼리금속 수산화물이 바람직하며 수산화칼륨이 특히 바람직하다.

계면활성제 R이 유리하게는 C_7-C_{17}-, 특히 C_{11}-C_{17}알킬이고 Y가 Na 또는 K인 일반식 R-COOY를 갖는다.

본 발명에 따른 유제는 또한 공동의 계면활성제로서 작용하는 일반식 R'-OH의 알코올 또는 알코올의 혼합물을 함유한다. 부호 R'은 예컨대 직쇄 또는 측쇄 C_4-C_{19}알킬기이고, 바람직하게는 직쇄 C_4-C_{19}알킬기이다. 알코올의 예는 R'이 n-부틸, 이소부틸, 2-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 헥실, 헵틸, 3-헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 또는 옥타데실이고 적절한 경우 2-에틸부틸, 1-메틸펜틸 또는 1,3-디메틸부틸: 1,1,3,3-테트라메틸부틸: 1-메틸헥실; 이소헵틸; 1-메틸헵틸; 1,1,3-트리메틸헥실 또는 1-메틸운데실인 것이다. R'은 바람직하게는 C_8-C_{18}-, 특히 C_{12}-C_{18}알킬 라디칼이고, R'-OH는 특히 라우릴 또는 스테아릴 알코올이다.

직쇄 또는 측쇄일 수 있는 C_4-C_{18}알켄일 R'은 예를 들어 2-메틸프로펜, 트랜스-2-부텐, 시스-9-옥타데센, 트랜스-9-옥타데센, 트랜스, 트랜스-2,4-헥사디엔, 시스, 시스-9,12-옥타데카디엔-또는 시스,시스,시스-9,12,15-옥타데카트리엔 라디칼이다.

일반식 R'-OH의 알코올의 다른 예로는 하기와 같은 것이 있다: 1-도데칸올;1-트리데칸올;1-테트라데칸올;1-펜타데칸올;1-헥사데칸올;1-헵타데칸올;1-옥타데칸올;2-메틸-1-운데칸올;2-프로필-1-노난올;2-부틸-1-옥탄올;2-메틸-1-트리데칸올;2-에틸-1-도데칸올;2-프로필-1-운데칸올; 2-부틸-1-데칸올; 2-펜틸-1-노난올; 2-헥실-1-옥탄올; 2-메틸-1-펜타데칸올;2-에틸-1-테트라데칸올; 2-프로필-1-트리데칸올; 2-부틸-1-도데칸올; 2-펜틸-1-운데칸올; 2-헥실-1-데칸올; 2-헵틸-1-데칸올; 2-헥실-1-노난올; 2-옥틸-1-옥탄올; 2-메틸-1-헵타데칸올; 2-에틸-1-헥사데칸올; 2-프로필-1-펜타데칸올; 2-부틸-1-테트라데칸올; 2-펜틸-1-트리데칸올; 2-헥실-1-도데칸올; 2-옥틸-1-데칸올; 2-노닐-1-노난올; 2-도데칸올; 3-도데칸올; 4-도데칸올; 5-도데칸올; 6-도데칸올; 2-테트라데칸올; 3-테트라데칸올; 4-테트라데칸올; 5-테트라데칸올; 6-테트라데칸올; 7-테트라데칸올 ; 2-헥사데칸올; 3-헥사데칸올; 4-헥사데칸올; 5-헥사데칸올; 6-헥사데칸올; 7-헥사데칸올; 8-헥사데칸올; 2-옥타데칸올; 3-옥타데칸올; 4-옥타데칸올; 5-옥타데칸올; 6-옥타

데칸올; 7-옥타데칸올; 8-옥타데칸올; 9-옥타데칸올; 9-옥타데칸올-1; 2,4,6-트리메틸-1-헵탄올; 2,4,6,8-테트라메틸-1-노난올; 3,5,5-트리메틸-1-헥산올; 3,5,5,7,7-펜타메틸-1-옥탄올; 3-부틸-1-노난올; 3-부틸-1-운데칸올; 3-헥실-1-운데칸올; 3-헥실-1-트리데칸올; 3-옥틸-1-트리데칸올; 2-메틸-2-운데칸올; 3-메틸-3-운데칸올; 4-메틸-4-운데칸올; 2-메틸-2-트리데칸올; 3-메틸-3-트리데칸올; 4-메틸-3-트리데칸올; 4-메틸-4-트리데칸올; 3-에틸-3-데칸올; 3-에틸-3-도데칸올; 2,4,6,8-테트라메틸-2-노난올; 2-메틸-3-운데칸올-2-메틸-4-운데칸올; 4-메틸-2-운데칸올; 5-메틸-2-운데칸올; 4-에틸-2-데칸올; 4-에틸-3-데칸올; 1-헥신-3-올 및 올레일알코올. 본 발명에 따른 유제를 바람직하게는 약간 알칼리성 pH, 예컨대 pH 7 내지 9, 특히 7,5 내지 9 및 바람직하게는 8 내지 9, 예컨대, 8,2 내지 8,8로 만든다. 바람직한 염기, 예를 들어 NaOH, KOH, 탄산 또는 중탄산나트륨 또는 칼륨, 암모니아 또는 유기 아민, 특히 모노-, 디-또는 특히 트리에탄올아민으로 pH를 높일 수 있다.

본 발명에 따른 유제는 화합물(가), (나) 및/또는 (다)외에 다른 산화방지제를 더 함유할 수 있다.

특히 바람직한 유제는 유리하거나 또는 바람직한 것으로서 언급한 화합물 (가), 예컨대 상기에서 언급한 바와 같은 일반식(Ib)의 화합물 1개이상, 특히 트리에틸렌 글리콜 비스-3-(3-3급-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트; 유리하거나 또는 바람직한 것으로 언급한 화합물(나), 예컨대 상기에서 정의한 바와 같은 일반식(II)(Ra는 특히 바람직하게는 라우릴 또는 스테아릴 라디칼임)의 화합물 1개 이상 ; 및/또는 전술한 포스파이트 1개이상 [트리스-(노닐페닐)포스파이트가 특히 바람직함]을 함유하는 유제이다.

바람직하게는 상기 화합물(가) 및 (나)를 함유하는 산화방지제의 혼합물, 산 RCOOH 및 알코올을 함께 가열 및 혼합하거나, 또는 물질이 상온에서 고체인 경우 온도를 높여 성분을 함께 용융시키고 서로 혼합함으로써, 본 발명에 따른 유제를 제조하기 위한 전술한 방법을 해한다. 필요한 경우, 용융물 또는 혼합물을 100℃ 미만으로 냉각시키고, 예컨대 알칼리금속 수산화물, 알칼리금속 중탄산염 및 알칼리금속 탄산염으로부터의 알칼리금속 화합물의 수용액을 첨가한다. 이때 알칼리금속 화합물의 농도는 예컨대 1 내지 50중량%. 바람직하게는 3 내지 50중량%이다. 전형적인 공정은 예를 들어 물 1 내지 10중량을 용융물에 첨가한 후 알칼리금속 화합물을 약 50중량% 용액으로 첨가하거나, 또는 알칼리금속 화합물을 약 50중량% 용액으로 용융물에 먼저 첨가한 후 물 1 내지 10중량%를 첨가하거나, 또는 물 5 내지 15중량%에 용해시킨 알칼리금속 화합물을 첨가하는 것이다. 알칼리금속 화합물의 용액을 첨가하는 동안 온도는 예컨대 60 내지 100℃로 유지되는데, 이것은 알칼리금속 화합물의 용액을 가열된 상태로 용융물 또는 혼합물에 첨가하기 때문이다. 개별적인 성분을 완벽하고 또한 균질하게 혼합시키기 위하여 혼합물을 교반하는 것이 유리하다. 이렇게 하기 위하여, 공지되어 있으며 유리하게는 가열될 수 있는 교반용기 및 교반장치를 사용할 수 있다. 예컨대 앵커(anchor) 교반기가 유리하다. 알칼리금속 화합물의 양은 산의 양에 따라 달라지며, 산당량당 약 1당량의 알칼리금속 화합물을 사용하는 간단한 방식으로 계산할 수 있다. 화학양론적 요구량에서 약 ±5%의 편차는 유화작용에 영향을 끼치지 않는다. 유지되어야 하는 온도는 통상 60℃ 내지 100℃, 바람직하게는 70℃ 내지 90℃이다. 전술한 바와 같이, 선정된 공정에 따라 알칼리금속 화합물의 수용액 및 적절한 경우 해당량의 물을 서서히 첨가한다. 통상적으로 오일중 물 유제가 생성된다. 유제는 유리하게는 페이스트상이 될 정도의 매우 높은 점도를 갖는다. 교반으로 인해 높은 전단력이 발생하고 이로 인해 다시 매우 미세하게 분산된 유제가 생성된다. 이 단계에서 교반의 세기를 감소시키고 온도를 상온으로 내리는 것이 적절할 수 있다. 이 시점에 다른 산화방지제를 첨가할 수 있다. 목적하는 산화방지제 농도가 될 때까지 이 유제에 물을 더 첨가하면 이 유제가 목적하는 물중 오일 유제로 전환된다. 전술한 바와 같이, 전체적인 유화 공정을 통해 혼합물을 교반해야 하며 두 상을 완전히 혼합하기 위해서 간단한 교반기를 사용하여 약한 기계적 힘으로 혼합물을 서서히 교반하는 것이 매우 적당하다. 이 방법은 기포가 전혀 발생하지 않는다는 이점이 있다. 생성되는 기포는 예컨대 시트르산(물중 5중량%의 농도)으로 모두 제거할 수 있다. 알칼리금속 화합물은 언급한 알칼리금속 수산화물, 알칼리금속 중탄산염 및 알칼리금속 탄산염일 수 있고, 알칼리금속 수산화물이 바람직하며 수산화칼륨이 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 방법은 안정한 산화방지성 유제를 생성시키는 이점이 있다. 예컨대 디라우릴 티오디프로피오네이트는 유화시 특히 페놀성 산화방지제와의 혼합물로서 응집되는 경향이 있어 심각한 결정화 및 비결정형 입자의 응집이 일어난다.

본 발명에 따라 이러한 단점을 극복하고 용이하게 유동하는 안정한 유제를 생성시킨다. 냉각 후, 평균 미적 직경이 통상적으로 약 1 내지 10㎛인 물중 오일 유제가 수득된다.

유제는 산화방지제(가), (나) 및/또는 (다) 10 내지 40중량%, 유리하게는 20 내지 30중량%, 및 일반식 R-COOY의 계면활성제와 일반식 R'-OH의 알코올의 혼합물 0.5 내지 20중량%를 함유한다. 알코올에 대한 계면활성제 R-COOY의 중량비는 유리하게는 2:1 내지 1:4이다. 알코올 R'-OH에 대한 산 R-COOH의 비는 바람직하게는 1:1이상, 예컨대 1:1 내지 1:4, 특히 1:1 내지 1:3, 예컨대 1:1 내지 1:2이다.

유제중 물의 총함량은 40 내지 약 89.5중량%일 수 있다. 물 함량이 60 내지 75중량%인 것이 유리하다. 상기 알칼리금속 염의 용액에 필요한 물의 양을 계산하고 알칼리금속 화합물의 용액을 제조하기 위한 물의 총량으로부터 이것을 빼는 것은 기술자의 기술에 관한 문제이다. 나머지 물은 유제의 100중량%까지의 보충분이고 전술한 바와 같이 유제를 제조할 때 최종적으로 첨가한다. 이러한 유제를 직접 더 가공할 수 있거나 또는 이 유제는 목적하는 용도에 따라 희석시킬 수 있는 농축액일 수 있다.

본 발명에 따른 특히 바람직한 유제는

a) 산화방지제 20 내지 30중량%,

b) 일반식 R-COOY(여기에서 R 및 Y는 상기에서 정의한 바와 같음)의 계면활성제 0.8 내지 3.5중량%,

C) 일반식R'OH(여기에서 R'은 상기에서 정의한 바와 같음)의 알코올, 0.8 내지 7중량%, 및

d) 물 59.5 내지 78.4중량%

를 함유하는 것이다.

본 발명은 본 발명에 따른 및/또는 본 발명에 따라 제조된 유제의 중합체 및 공중합체, 바람직하게는 유화중합된 중합체 및 공중합체를 안정화시키기 위한 용도도 포함된다. 이들 제조방법이 물중에 유화될 수 있는 산화방지제를 필요로 하고 실시하는 동안 산화방지제를 첨가할 수 있는 유화중합법 또는 공중합법이기 때문에 본 발명에 따른 유제를 하기 중합체 및 공중합체의 제조방법에 사용할 수 있다. 열거될 수 있는 예는 하기와 같다:

1. 모노- 및 디올레핀의 중합체, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부트-1-엔, 폴리메틸펜트-1-엔, 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔, 및 시클로올레핀, 예컨대 시클로펜텐 또는 노르보르넨의 중합체; 및 폴리에틸렌(가교되지 않거나 또는 가교될 수 있음), 예컨대 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE).

2. 1)하에 언급한 중합체의 혼합물, 예를 들어 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌의 혼합물 및 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합물(예 : PP/HDPE 및 PP/LDPE), 및 각종 폴리에틸렌의 혼합물(예 : LDPE/HDPE).

3. 모노- 및 디올레핀 상호간의 공중합체 또는 다른 비닐 단량체와의 공중합체, 예를 들어 에틸렌-프로필렌 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과의 혼합물, 프로필렌부트-1-엔 공중합체, 프로필렌-이소부틸렌 공중합체, 에틸렌-부트-1-엔 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체, 에틸렌-메틸펜텐 공중합체, 에틸렌-헵텐 공중합체, 에틸렌-옥텐 공중합체, 프로필렌-부타디엔 공중합체, 이소부틸렌-이소프렌 공중합체, 에틸렌-알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-알킬 메타아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 또는 에틸렌-아크릴산 공중합체 및 그의 염(이오노머), 및 프로필렌 및 디엔(예 : 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴노르보르넨)과 에틸렌의 삼중합체; 및 이들 공중합체 상호간의 혼합물 및 1)하에 언급한 중합체와의 혼합물, 예를 들어 폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 공중합체, LDPE/에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, LDPE/에틸렌-아크릴산 공중합체, LLDPE/에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 및 LLDPE/에틸렌-아크릴산 공중합체.

3a. 수소화 개질체(예컨대 점착 수지)를 포함하여 탄화수소 수지(예컨대 C_5-C_9).

4. 폴리스티렌, 폴리-(p-메틸스티렌) 및 폴리-(α-메틸스티렌).

5. 스티렌 또는 α-메틸스티렌과 디엔 또는 아크릴산 유도체의 공중합체, 예를 들어 스티렌-부타디엔, 스티렌-아크릴로니트릴, 스티렌-알킬 메타아크릴레이트, 스티렌-부타디엔-알킬 아크릴레이트, 스티렌-말레산 무수물 및 스티렌-아크릴로니트릴메틸 아크릴레이트; 스티렌 공중합체와 다른 중합체(예: 폴리아크릴레이트, 디엔 중합체 또는 에틸렌-프로필렌-디엔 삼중합체)의 고충격강도 혼합물; 및 스티렌의 블록 공중합체, 예컨대 스티렌-부타디엔-스티렌, 스티렌-이소프렌-스티렌, 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 또는 스티렌-에틸렌/프로필렌-스티렌.

6. 스티렌 또는 α-메틸스티렌의 그라프트 공중합체, 예를 들어 폴리부타디엔상의 스티렌, 폴리부타디엔-스티렌 또는 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체상의 스티렌, 및 폴리부타디엔상의 스티렌과 아크릴로니트릴(또는 메타아크릴로니트릴); 폴리부타디엔상의 스티렌, 아크릴로니트릴과 메틸 메타아크릴레이트; 폴리부타디엔상의 스티렌과 말레산 무수물; 폴리부타디엔상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔상의 스티렌과 말레이미드, 폴리부타디엔상의 스티렌과 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타아크릴레이트, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼중합체상의 스티렌과 아크릴로니트릴, 폴리알킬 아크릴레이트 또는 폴리알킬 메타아크릴레이트상의 스티렌과 아크릴로니트릴, 아크릴레이트-부타디엔 공중합체상의 스티렌과 아크릴로니트릴, 및 5)하에 언급한 공중합체(예 : ABS, MBS, ASA 또는 AES중합체로 알려져 있는 것)와 이들의 혼합물.

7. 할로겐-함유 중합체, 예를 들어 폴리클로로프렌, 염소화 고무, 염소화 또는 클로로술폰화 폴리에틸렌, 에틸렌과 염소화 에틸렌의 공중합체, 및 에피클로로히드린 동종 중합체 및 공중합체, 특히 할로겐-함유 비닐 화합물의 중합체, 예컨대 폴리비닐 클로라이드 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드 및 폴리비닐리덴 플루오라이드; 및 이들의 공중합체, 예컨대 비닐 클로라이드-비닐리덴 클로라이드, 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 또는 비닐리덴 클로라이드-비닐 아세테이트.

8. α,β-불포화 산 및 그의 유도체로부터 유도된 중합체, 예컨대 폴리아크릴레이트 및 폴리메타아크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리아클리로니트릴.

9. 8)항에 언급한 단량체 상호간의 공중합체 또는 다른 불포화 단량체와의 공중합체, 예컨대 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-알킬 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-알콕시알킬 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-비닐 할라이드 공중합체 또는 아크릴로니트릴-알킬 메타아크릴레이트-부타디엔 삼중합체.

10. 불포화 알킬 및 아민으로부터 유도된 중합체 또는 이들의 아실유도체 또는 아세탈, 예컨대 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 스테아레이트, 벤조에이트 또는 말레에이트, 폴리비닐부티랄, 폴리알릴프탈레이트 및 폴리알릴멜라민; 및 이들과 1)하에 언급한 올레핀과의 공중합체.

11. 고리형 에테르의 동종중합체 및 공중합체, 예를 들어 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 이들과 비스글리시딜 에테르의 공중합체.

12. 폴리아세탈, 예를 들어 폴리옥시메틸렌, 및 공단량체(예 : 에틸렌 옥사이드)를 함유하는 이들 폴리옥시메틸렌; 열가소성 폴리우레탄, 아크릴레이트 또는 MBS로 개질시킨 폴리아세탈.

13. 폴리페닐렌 옥사이드 및 술파이드 및 이들과 스티렌 중합체 또는 폴리아미드의 혼합물.

14. 한편으로는 말단 히드록시기를 갖는 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리부타디엔, 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트로부터 유도된 폴리우레탄, 및 이들의 선구물질.

15. 디아민 및 디카르복시산 및/또는 아미노카르복시산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드

및 코폴리아미드, 예를 들어 폴리아미드4, 폴리아미드 6, 폴리아미드6/6, 6/10, 6/9, 6/12 또는 4/6, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12 또는 m-크실렌, 디아민 및 아디프산을 기재로 하는 방향족 폴리아미드; 헥사메틸렌디아민 및 이소-및/또는 테레프탈산 및 적절한 경우 개질제로서의 탄성중합체로부터 제조된 폴리아미드, 예를 들어 폴리-2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드 및 폴리-m-페닐렌 이소프탈아미드, 전술한 폴리아미드와 폴리올레핀, 올레핀-공중합체, 이오노머 또는 화학적으로 결합되거나 또는 그라프트된 탄성중합체의 블록 공중합체; 또는 폴리에테르, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜과의 블록 공중합체. 또한 EPDM 또는 ABS로 개질시킨 폴리아미드 또는 코폴리아미드; 및 가공하는 동한 축합시킨 폴리아미드(RIM 폴리아미드 계).

16. 폴리우레아, 폴리이미드, 폴리아미드-이미드 및 폴리벤조이미다졸.

17. 디카르복시산 및 디알코올 및/또는 히드록시카르복시산 또는 상응하는 락톤으로부터 유도된 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸올시클리헥산 테레프탈레이트 및 폴리히드록시벤조에이트, 및 히드록시 말단기를 갖는 폴리에테르로부터 유도된 블록 폴리에테르-에스테르; 및 폴리카르보네이트 또는 MBS로 개질된 폴리에스테르.

18. 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트.

19. 폴리술폰, 폴리에테르 술폰 및 폴리에테르 케톤.

20. 한편으로는 알데히드, 또 다른 한편으로는 페놀, 우레아 또는 멜라민으로부터 유도된 가교 중합체, 예컨대 페놀-포름알데히드, 우레아-포름알데히드 및 멜라민-포름알데히드 수지.

21. 건조 및 비건조 알키드 수지.

22. 포화 및 불포화 디카르복시산과 다가 알코올, 및 가교제로서의 비닐 화합물로부터 유도된 불포화 폴리에스테르 수지, 및 연소성이 낮은 할로겐-함유 개질체.

23. 치환된 아크릴산 에스텔, 예컨대 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트 또는 폴리에스테르 아크릴레이트로부터 유도된 가교가능한 아크릴산 수지.

24. 멜라민 수지, 우레아 수지, 폴리이소시아네이트 또는 에폭시 수지와 가교된 알키드 수지, 폴리에스테르 수지 및 아크릴레이트 수지.

25. 폴리에폭사이드, 예컨대 비스글리시딜 에테르 또는 시클로지방족 디에폭사이드로부터 유도된 가교 에폭시 수지.

26. 천연 중합체(예 : 셀룰로오스, 천연 고무, 젤라틴) 및 화학적인 방법에 의해 중합체의 유사하게 개질된 그의 유도체, 예컨대 셀룰로오스 아세테이트, 프로피오네이트 및 부티레이트, 또는 셀룰로오스 에테르(예 : 메틸 셀룰로오스); 및 로진 수지 및 유도체.

27. 상기 중합체의 혼합물(폴리블렌드), 예를 들어 PP/EPDM, 폴리아미드/EPDM 또는 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/아크릴레이트, POM/열가소성 PUR, PC/열가소성 PUR, POM/아크릴레이트, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 및 공중합체, PA/HDPE, PA/PP 및 PA/PPO.

28. 순수한 단량체 화합물 또는 이들의 혼합물인 천연 및 합성 유기물질, 예를 들어 광물유, 동물 또는 식물지방, 오일 및 왁스, 또는 합성 에스테르(예 : 프탈레이트, 아디페이트, 포스페이트 또는 트리멜리테이트)를 기재로 하는 오일, 왁스 및 지방, 및 예컨대 방사제제로서 사용되는 것과 같은 합성 에스테르와 광물유의 혼합물(모든 중량비의 혼합물), 및 그의 수성 유제.

29. 천연 또는 합성 고무의 수성 유제, 예컨대 천연 고무 라텍스 또는 카르복시화 스티렌-부타디엔 공중합체의 라텍스.

유화중합된 중합체 및 공중합체(예 : ABS MBS 및 SB) 및 SBR 라텍스를 안정화시키는데 본 발명에 따른 유제를 바람직하게 사용한다. 유화중합된 ABS중합체를 안정화시키는 것이 특히 바람직하다.

통상적으로, 산화방지제가 최종 생성물, 중합체 또는 공중합체에 0.001 내지 10중량%, 유리하게는 0.01 내지 5중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3중량%의 양으로 존재하도록 본 발명에 따른 유제의 양을 선정한다.

본 발명에 따른 유제를 통상적인 양만큼 유화중합 반응에 첨가한다. 예를 들어, 산화방지제가 유화중합계에 대해 0.01 내지 10중량%, 바람직하게는 0.01 내지 5중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 2.5중량%의 양으로 계에 존재하도록 비를 선정할 수 있다.

반응 전에, 중합에 시작될 때 또는 중합반응 전 단계에 통상적으로는 중합체가 응집되기 전에 본 발명에 따른 유제를 중합반응계, 특히 유화중합반응 계에 첨가할 수 있다. 또한 본 발명에 따른 유제를 중합체 라텍스에 첨가하고 라텍스가 최종 형태, 예컨대 필름, 섬유 또는 피복으로 전환될때까지 조성물을 수-분산 형으로 유지시킬 수 있다.

하기 실시예를 참고로 하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 모든 데이터에서 백분율 및 부는 달리 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

[실시예 1]

트리에틸렌 글리콜 비스-3-(3-3급-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트 33.3g과 β,β'-티오디프로피온산의 디라우릴 에스테르 66.7g의 혼합물 100g을 스테아르산 5.0g 및 스테아릴 알코올 5.0g과 함께 95℃에서 용융시킨다. 앵커 교반기를 사용하여 175 내지 200rpm으로 교반하면서 용융물을 80 내지 82℃까지 냉각시키고, KOH 0.98g을 50% 용액(1.23ml)으로서 첨가한 후 약 5분동안 탈이온수 13ml를 적가한다. 이 공정동안, 약 5 내지 15분간 일정하게 교반한 후, 크림 같은 고점성의 용이하게 교반할 수 있는

페이스트가 생성된다. 교반속도를 감소시킨 상태에서(125 내지 150rpm) 약 0.25시간동안에 걸쳐 차가운 탈이온수 375ml를 점성 상에 첨가한다. 온도를 저하시킨다. 기포가 거의 없는 비교적 유동성의 유제가 생성된다. 교반속도를 저하시키면서 유제를 20 내지 25℃까지 냉각시킨다. 양호한 유동성을 갖는, 생성된 물중 오일 형태의 크림 같은 유제는 미적 직경 분포가 1 내지 10㎛이고 pH가 8.5이다. 이것은 상온에서 안정하다.

[실시예 2]

트리에틸렌 글리콜 비스-3-(3-3급-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트 25g 및 β,β'-티오디프로피온산의 디라우릴 에스테르 75g을 스테아르산 5.0g 및 스테아릴 알코올 5.0g과 함께 95℃에서 용융시킨다. 앵커 교반기를 사용하여 약 200rpm의 속도로 교반하면서 이 용융물을 80 내지 82℃까지 냉각시킨다. 탈이온수 25ml 및 50% KOH용액 1.23ml(KOH 0.98g)를 첨가한다. 5 내지 15 분 후, 용이하게 교반할 수 있는 크림 같은 고점성 페이트가 생성된다. 후속 공정은 실시예 1과 같다.

[실시예 3]

앵커 교반기가 장치된 교반 용기에 트리에틸렌 글리콜 비스-3-(3-3급-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트 33.3g 및 β,β-티오디프로피온산의 디라우릴 에트세트 66.7g, 스테아르산 7.5g 및 스테아릴 알코올 7,5g을 먼저 도입한 후 95℃에서 용융시킨다. 약 85℃까지 냉각시킨 후, 교반하면서 이 용융물에 수산화칼륨수용액(50중량%) 2.94g을 첨가한다. 85℃에서 약 5분에 걸쳐 탈이온수 16ml를 적가한다. 5 내지 15분 후, 용이하게 교반할 수 있는 점성 페이스트가 생성되며, 교반속도를 감소시킨 상태에서 5 내지 15분간에 걸쳐 85℃에서 트리스노닐페닐 포스파이트 66.7g을 여기에 첨가한다. 상온에서 약 15분간에 걸쳐 탈이온수 633g을 생성된 유동성 유제에 첨가한다. 동시에 플라스크의 내부온도를 저하시킨다. 물을 다 첨가한 후 이것은 약 45℃이다. 혼합물을 약하게 교반하면서 상온까지 냉각시키는 동안 산화방지제 함량이 20%이고 pH가 약 7이며 미적 직경이 1 내지 5㎛인 유동성의 물중 오일 유제가 생성된다.

[실시예 4]

β,β'-티오프로피온산의 디라우릴 에스테르 66.7g대신 β,β'-티오프로피온산의 스테아릴 에스테르 동량을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3을 반복한다. 상기에서 설명한 것과 동일한 유동성의 물중 오일 유제가 생성된다.

[실시예 5]

불투명 유리 플랜지를 가지며 앵커 교반기, 적하 깔대기, 온도계 및 가열조가 장치된 750ml들이 플라스크에 트리에틸렌 글리콜 비스-3-(3-3급-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트 75g, 스테아르산 7.5g 및 스테아릴 알코올 7.5g을 먼저 도입한다. 혼합물을 90 내지 95℃까지 가열하면 투명한 용융물이 생성된다. 앵커 교반기(150 내지 155rpm)를 사용하여 용융물을 80 내지 82℃에서 교반하고 5 내지 10분에 걸쳐 50% KOH 용액 2.96g 및 탈이온수 15ml를 적가한다. 물을 다 첨가하면 교반하는 동안 여전히 용이하게 교반할 수 있는 크림같은 페이스트가 생성된다. 10분간 더 교반한 후, 트리노닐페닐 포스파이트(R Irgafos TNPP)50g을 80내지 82℃에서 10분동안 첨가하고 혼합물을 이 온도에서 10분간 더 교반한다. 가열조를 제거한 후, 30분간에 걸쳐 물 337ml를 첨가한다. 20 내지 30℃까지 냉각시킨 후, 트리에탄올아민 5g을 첨가함으로써 pH를 8.5로 한다. 최종 부피 : 양호한 유동성을 가지며 기포가 약간 생긴 물중 오일 유제 형태로 약 600ml, 이 유제는 상온에서 안정하다. 오랜시간 후에 생성되는 침전물은 80 내지 82℃까지 가열함으로써 문제없이 완벽하게 다시 유화시킬 수 있다.

유제중 미적의 크기는 1 내지 3㎛이고 밀도는 25℃에서 0.85g/ml이다. 분산 계는 의가소성(pseudoplastic)유동성을 나타낸다. 전단력과 함께 점도가 격감하여 $D=10s^{-1}$에서 점도는 1600mPa·s(25℃)이다.

[실시예 6]

앵커 교반기, 적하 깔대기, 온도계 및 가열조가 설치된 유리 반응기에 먼저 트리에틸렌 글리콜 비스-3-(3-3급-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트 80g, β,β'-티오디프로피온산의 디스테아릴 에스테르(디스테아릴 티오디프로피오네이트) 160g, 스테아르산 20g 및 스테아릴 알코올 20g을 도입하고 90 내지 95℃에서 용융시킨다. 150 내지 155rpm으로 교반하면서, 80 내지 82℃에서 5 내지 10분간에 걸쳐 50% KOH용액 7.88g(5.3ml)을 적가한다. 온도를 80℃이상으로 유지하면서 5 내지 10분동안 탈이온수 41ml를 첨가한다. 혼합물을 20분동안 더 교반한 후, 10분간에 걸쳐 트리노닐페닐 포스파이트 160g을 첨가한다. 10분간 교반한 후, 온도를 45℃까지 냉각시키면서 30부동안 탈이온수 1481ml를 첨가한다. 혼합물을 상온까지 냉각시키고 교반속도를 감소시킨 후, pH를 8.5 내지 8.8로 조정하기 위하여 트리에탄올아민 30g을 첨가한다. 상온에서 안정하고 양호한 유동성을 나타내며 밀도가 1g/ml(25℃)이고 점도가 25℃에서 9.5mPa·s($D=10s^{-1}$)인 물중 오일 유제를 수득한다. 입경 : 1 내지 3미크론.

[실시예 7]

50℃에서 교반하면서, 라텍스가 산화방지제(가+나) 0.7중량%를 함유하도록 하는 양으로 실시예 1에 따른 유제를 유화중합에 의해 제조되고 건조함량이 32%인 ABS라텍스에 첨가한다.

라텍스를 응집시키기 위해서 60℃에서 격렬하게 교반하면서, ABS의 건조중량에 대해 1.5%의 H_2SO_4를 함유하는 물 150g에 이 라텍스 100g을 첨가한다. 혼합물을 90℃까지 가열하고 이 온도에서 2분간 유지시킨 후 여과한다. 여과지상의 잔류물을 탈이온수로 세척하고 60℃ 및 150mmHg의 진공에서 6시간동안 건조시킨다. 라텍스가 건조되는 동안 산화방지제의 보호 작용을 결정하기 위하여, 라텍스로부터 수득한 건조 분말 5mg을 알루미늄 시료 호울더에 칭량하여 놓고 이것을 시차 열량 분석 장치에 도입한다. DTA 장치중의 공기에서 180℃로 시료를 가열하고, 분해되는데 걸리는 시간을 측정한다. 발열반응이 최대로 되면 분해가 시작되는 것이다. 이 시간을 125분이다.

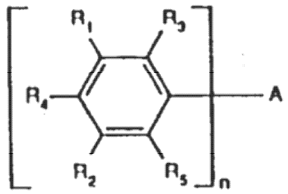
[실시예 8]

실시예 1에 따른 유제 대신 실시예 6에 따른 유제를 라텍스가 0.7중량%의 산화방지제(가+나+다)를 함유하도록 하는 양으로 라텍스에 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 7을 반복한다. 분해 개시전까지의 시간은 109분이다.

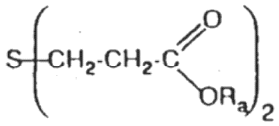
(57) 청구의 범위

청구항 1

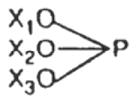
유제를 기준으로 하여 a) 하기 일반식(I)의 화합물로부터 선택된 산화방지제(가) 1이상 및 하기 일반식(II)의 화합물로부터 선택된 산화방지제(나) 및/또는 하기 일반식(III)의 화합물로부터 선택된 산화방지제(다) 1이상 10 내지 40중량%, b) R이 C_3-C_{18}알킬, C_3-C_{18}알켄일 또는 페닐-C_3-C_{18}알킬이고, Y가 알칼리금속인 일반식 R-COOY의 계면활성제 0.25 내지 10중량%, c) R'이 C_4-C_{19}알킬, C_4-C_{19}알켄일, 페닐-C_4-C_{19}알킬인 일반식 R'-OH의 알코올 0.25 내지 10중량%, 및 d) 100중량%가 되도록 보충된 물을 함유하는 저장-안정성의 침전되지 않는 유제:



(I),

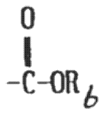


(II)

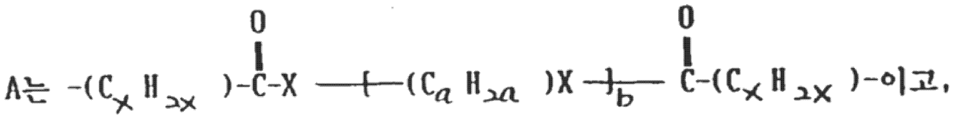


(III)

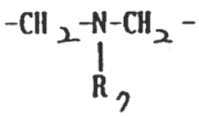
상기식에서, R_1은 C_1-C_{18}알킬, C_5-C_{12}시클로알킬, C_1-C_4알킬-치환된 C_5-C_12시클로알킬, 페닐 또는 C_7-C_9아랄킬이거나, 또는 R_4가 H 또는 C_1-C_4알킬이고 R_5가 -OH인 경우 R_1은 부가적으로 -H가 될 수 있으며, R_2는 -H, C_1-C_{18}알킬, C_5-C_{12}시클로알킬, C_1-C_4알킬-치환된 C_5-C_{12}시클로알킬, 페닐 또는 C_7-C_9아랄킬이고, R_3은 -H



또는 CH_3이고, n은 1 또는 2이고, (i) n이 1인 경우, A는 $-(C_xH_{2X})$ 이고, x는 0 내지 60이며, R_6은 -H, C_1-C_{23}알킬, C_5-C_{12}시클로알킬, C_1-C_4알킬-치환된 C_5-C_{12}시클로알킬이며, R_4는 -OH이고, R_5는 -H이거나, 또는 (ii) n이 2인 경우,



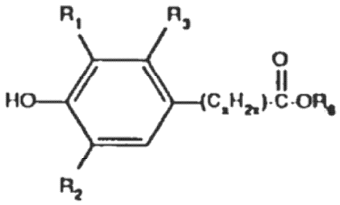
x는 0 내지 60이고, X는 산소 또는 황이며, a는 2 내지 60이고, b는 3 내지 40이고, R_4는 -OH이며, R_5는 -H



이거나, 또는 (iii) n이 2인 경우, A는 -S-, -O-, $-CH_2-S-CH_2-$, 또는 C_1-C_{20}알킬렌라디칼이며, R_4는-OH이고, R_5는 -H이거나, 또는 R_5는 -OH이고, R_4는 -H 또는 C_1-C_4알킬이고, R_1은 부가적으로 -H이고, R_7은 C_1-C_{18}알킬; 비치환, 히드록시-치환 또는 C_1-C_{18} 알킬-치환된 페닐; 또는 페닐- 또는 히드록시 페닐-치환된 C_1-C_{18}알킬이며, R_α는 C_8-C_{18}알킬이고, X_1, X_2 및 X_3은 동일하거나 또는 상이하며, C_6-C_{18}알킬, C_6-C_{18}알켄일, C_5-C_7시클로알킬, 페닐 또는 C_1-C_{18}알킬-치환된 페닐이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 산화방지제(가)로서 하기 일반식(Ia)의 화합물을 함유하는 유제:

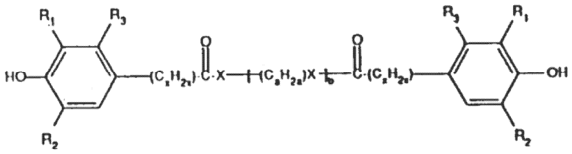


(Ia),

상기식에서, R_1, R_2, R_3 및 R_6은 제1항에서 정의한 바와 같고, x는 2 또는 3이다.

청구항 3

제1항에 있어서, 산화방지제(가)로서 하기 일반식(Ib)의 화합물을 함유하는 유제:



(Ib),

상기식에서, X, R_1, R_2 및 R_3은 제1항에서 정의한 바와 같고, x는 2 또는 3이고, a는 2 내지 40이며, b는 3 내지 28이다.

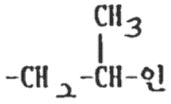
청구항 4

제3항에 있어서, R_1이 메틸 또는 3급-부틸이고, R_2가 3급-부틸이며, R_3이 H인 일반식(Ib)의 화합물을 함유하는 유제.

청구항 5

제3항에 있어서, x가 산소인 일반식(Ib)의 화합물을 함유하는 유제.

청구항 6



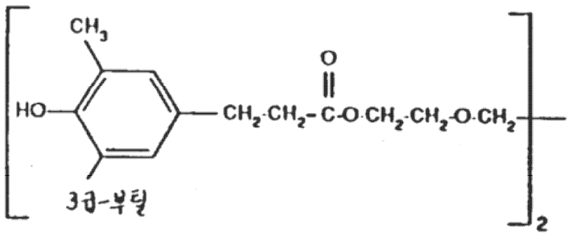
제3항에 있어서, 기-(C_XH_{2X})-가CH_2-CH_2-또는 일반식(Ib)의 화합물을 함유하는 유제.

청구항 7

제3항에 있어서, a가 2이고, b가 3인 일반식(Ib)의 화합물을 함유하는 유제.

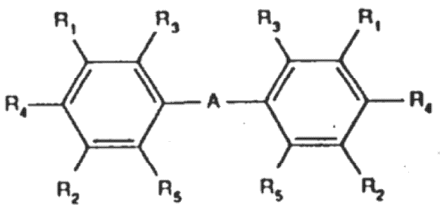
청구항 8

제3항에 있어서, 하기 일반식의 화합물을 함유하는 유제:



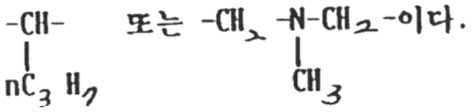
청구항 9

제1항에 있어서, 산화방지제(가)로서 하기 일반식(Ic)의 화합물을 함유하는 유제:



(Ic),

상기식에서, R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5는 제1항에서 정의한 바와 같고, A는 -S-, $-CH_2-S-CH_2-$, $-CH_2-$, $-CH_2-$



청구항 10

제1항에 있어서, 산화방지제로서 일반식(I) 및 (II)의 화합물을 함유하는 유제.

청구항 11

제1항에 있어서, 산화방지제(다)로서 X_1, X_2, 및 X_3이 C_8-C_{18}알킬, 페닐 또는 1 또는 2개의 C_1-C_{12}알킬기에 의해 치환된 페닐인 일반식(III)의 화합물을 함유하는 유제.

청구항 12

제1항에 있어서, 일반식(I)의 화합물 및 일반식(II) 및/또는 (III)의 화합물질을 중량비 3:1 내지 1:5로 함유하는 유제.

청구항 13

제1항에 있어서, R이 C_7-C_{17}알킬이고 Y가 Na 또는 K인 일반식 R-COOY의 계면활성제를 함유하는 유제.

청구항 14

제1항에 있어서, 일반식 R-COOH의 산 및 알칼리금속 수산화물, 탄산염 또는 중탄산염을 유화시키는 동안 계면활성제 R-COOY가 생성되는 유제.

청구항 15

제1항에 있어서, R'이 C_8-C_{18}알킬기인 일반식 R'-OH의 알코올을 함유하는 유제.

청구항 16

제1항에 있어서, 산 R-COOH : 알코올 R-OH의 중량비가 1:1 내지 1:4인 유제.

청구항 17

일반식 R-COOY의 계면활성제, 일반식 R'-OH의 알코올 및 물과 산화방지제를 가열 및 혼합하고, 적절한 경우 물을 더 첨가하여 목적하는 농도를 만드는 것을 포함하는 산화방지제(가), (나) 및 /또는 (다)를 함유하는 제1항에 따른 저장-안정성의 침전되지 않는 유제를 제조하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 일반식 R-COOH의 산 및 일반식 R'-OH의 알코올과 산화방지제를 가열 및 혼합하고; 알칼리금속 수산화물 1이상, 1종의 알칼리금속 중탄산염 또는 1종의 알칼리금속 탄산염의 수용액을 혼합물에 첨가하며, 이 경우 유제를 제조하는데 필요한 물의 1 내지 20중량%를 언급한 알칼리금속 화합물용 용매로서 사용하고 알칼리금속 화합물을 산에 대해 거의 동량으로 사용하며; 나머지 물을 첨가하여 유제의 농도를 맞추는 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 산화방지제를 액체형태 또는 가열하여 수득한 액화형태로 첨가하는 방법.