



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0038928
 (43) 공개일자 2012년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 37/14 (2006.01) *C07F 9/145* (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01) *C08K 3/32* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7028136
 (22) 출원일자(국제) 2010년07월13일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2011년11월25일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/041772
 (87) 국제공개번호 WO 2011/014351
 국제공개일자 2011년02월03일
 (30) 우선권주장
 12/803,922 2010년07월09일 미국(US)
 61/230,658 2009년07월31일 미국(US)

(71) 출원인
캠트라 코포레이션
 미국, 코네티컷 06749, 미들버리, 벤슨 로드 199
 (72) 발명자
힐, 조나단
 영국 맨체스터 엠41 5지알 플릭스톤 오버데일 크
 레센트 45
파워, 모리스
 영국 맨체스터 엠16 9피피 올드 트래퍼드 노섬벌
 랜드 로드 62 플랫폼1
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
신영무

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **복합 탄화수소 스트림으로부터 알킬화된 아릴 포스파이트 조성물의 형성 방법**

(57) 요약

본 발명은 하이드록시아릴을 복합 탄화수소 스트림의 하나 이상의 올레핀과 반응시키는 하이드록시아릴 화합물의 알킬화 방법에 관한 것이다. 상기 복합 탄화수소 스트림은 바람직하게는 크래킹된 탄화수소 공급 스트림의 분획물 또는 파라핀계 공급원료의 탈수소화의 반응 생성물을 포함한다. 상기 복합 탄화수소 스트림의 올레핀은 바람직하게는 분지형 올레핀, 예컨대 이소부틸렌 또는 이소아밀렌이다. 상기 알킬화된 조성물들은 액체 포스파이트 조성물을 형성하기에 적합하다.

(72) 발명자

스뮷, 파울, 이.

미국 코네티컷 06478-1368 옥스포드 거버너스 힐
로드 176

스미스, 피터

미국 코네티컷 06001 에이본 우드포드 힐스 드라이브
24

특허청구의 범위

청구항 1

하이드록시아릴 화합물을 복합 탄화수소 스트림 중의 올레핀과 반응시켜서 2개 이상의 알킬화된 하이드록시아릴 화합물을 포함하는 알킬레이트 조성물을 형성하는 단계; 및

상기 2개 이상의 알킬화된 하이드록시아릴 화합물을 포스포러스 트라이할라이드와 반응시켜 포스파이트 조성물을 형성시키는 단계를 포함하되,

상기 포스파이트 조성물은 2개 이상의 상이한 포스파이트를 포함하고 주변 조건 하에서 액체인 포스파이트 조성물의 형성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 올레핀이 분지형 올레핀인 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 복합 탄화수소 스트림 중에 상기 분지형 올레핀은 45 내지 95 중량%로 존재하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 복합 탄화수소 스트림은 포화물질(saturate)을 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 복합 탄화수소 스트림 중에 상기 포화물질이 0.5 내지 20 중량%로 존재하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 복합 탄화수소 스트림은 크래킹된(cracked) 탄화수소 공급 스트림의 분획물로부터 유도되는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 복합 탄화수소 스트림은 파라핀계 공급원료의 탈수소화(dehydrogenation)의 반응 생성물들로부터 유도되는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 복합 탄화수소 스트림은 동일한 수의 탄소 원자를 갖는 탄화수소를 80 중량% 이상 함유하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 탄소 원자의 수는 2 내지 18개의 탄소인 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 하이드록시아릴 화합물은 페놀, 1-나프톨 2-나프톨, 9-페난트론, 인단을, 카테콜, 레소르시놀, 안트라센-2-올, 4-바이페놀, 4,4'-바이페놀, 크실레놀, 크레솔 및 이의 유도체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 반응 혼합물로부터 상기 복합 탄화수소 스트림의 미반응된 성분들을 분리시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 2개 이상의 상이한 포스파이트는 트리스(다이알킬아릴)포스파이트, 트리스(모노알킬아릴)포스파이트, 비스(다이알킬아릴)모노알킬아릴 포스파이트 및 비스(모노알킬아릴)다이알킬아릴 포스파이트를 포함하는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 2개 이상의 상이한 포스파이트는 트리스(모노알킬아릴)포스파이트 20 내지 70 중량%, 비스(모노알킬아릴)다이알킬아릴 포스파이트 15 내지 60 중량%, 트리스(다이알킬아릴)포스파이트 0.1 내지 20 중량% 또는 비스(다이알킬아릴)모노알킬아릴 포스파이트 2 내지 20 중량%를 포함하는 방법.

청구항 14

(a) 하나 이상의 올레핀 및 하나 이상의 포화 화합물(saturate compound)을 포함하는 복합 탄화수소 스트림을 제공하는 단계;

(b) 반응 혼합물 중에 2개 이상의 알킬화된 하이드록시아릴을 형성시키기에 효과적인 조건 하에서 하이드록시아릴을 상기 복합 탄화수소 스트림과 접촉시키는 단계;

(c) 상기 반응 혼합물로부터 상기 하나 이상의 포화 화합물을 분리시키는 단계; 및

(d) 상기 2개 이상의 알킬화된 하이드록시아릴을 포스포러스 트라이할라이드와 반응시켜 포스파이트 조성물을 형성시키는 단계를 포함하되,

상기 포스파이트 조성물은 주변 조건 하에서 액체인, 2개 이상의 포스파이트를 포함하는 포스파이트 조성물의 형성 방법.

청구항 15

(a) 하나 이상의 올레핀을 포함하는 복합 탄화수소 스트림을 형성시키기 위한 석유화학 정제 시스템;

(b) 상기 석유화학 정제 시스템과 유체 교통하며 상기 복합 탄화수소 스트림으로부터의 상기 올레핀이 알킬레이트 조성물을 형성하기에 효과적인 조건 하에서 하나 이상의 하이드록시아릴과 반응하는 알킬레이트 합성 반응기; 및

(c) 상기 알킬레이트 합성 반응기와 유체 교통하며 상기 알킬레이트 조성물이 액체 포스파이트 조성물을 형성하기에 효과적인 조건 하에서 촉매의 존재 또는 부재 하에 포스포러스 트라이할라이드와 반응하는 포스파이트 합성 반응기를 포함하는, 포스파이트 조성물을 형성시키기 위한 통합된 반응 시스템.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 본원에 참고로 인용하고 있는, 35 USC 119(e) 하에서 2009년 7월 31일자 출원된 미국 가출원 61/230,658의 우선권(benefit)을 청구하고 있다.

[0002] 본 발명은 복합 탄화수소 스트림으로부터의 알킬화된 하이드록시아릴의 제조에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 중합체를 위한 포스파이트 산화방지제의 제조에서 알킬레이트 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

- [0003] 알킬화된 하이드록시아릴 화합물은, 본원에 참고로 인용하고 있는 "안정화제로서의 액체 포스파이트 블렌드 (LIQUID PHOSPHITE BLENDS AS STABILIZERS)" 제목의 미국 특허출원 11/787,531에 기재된 바와 같이, PCl_3 과의 반응을 통해 포스파이트 화합물을 제조하는데 사용되고 있다. 이러한 유기 포스파이트는 폴리올레핀 및 엘라스토머를 위한 이차 산화방지제로서 사용되고 있다.
- [0004] 통상적으로, 알킬화된 하이드록시아릴은 올레핀을 하이드록시아릴과 선택적으로는 적합한 촉매의 존재 하에서 반응시켜서 합성되었다. 하이드록시아릴과 실질적으로 순수한 올레핀의 알킬화는 널리 공지된 방법이다. 유체 촉매 크래킹(cracking) 또는 스팀 크래킹, 및 탄화수소 공급 스트림의 한 분획물의 후속적 단리 가공에 의한 탄화수소 공급 스트림(예컨대, 나프타)의 크래킹은 정제된 저급 올레핀, 예컨대 C_2-C_5 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 아밀렌을 생성시킨다. 크래킹으로부터 수득된 고급 올레핀의 이성질체들은 그 수가 급속하게 증가하며, 이로 인해 유사한 단리가 실행 불가능하게 된다. 공급 스트림으로부터 C_2-C_5 올레핀을 분리시키기 위한 공정 단계들은 비용을 증가시키고 총 생산 시간을 감소시킨다.
- [0005] C_4 분획물은 일반적으로 1,3-부타디엔, 이소부텐, 1-부텐, 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐, 부탄, 이소부탄, 비닐 아세틸렌, 에틸아세틸렌 및 1,2-부타디엔의 혼합물을 함유한다. C_4 분획물로부터 순수한 올레핀 이성질체를 수득하기 위해서는, 흔히 다양한 가공 단계들이 요구된다. 예를 들면, 1,3-부타디엔은 수소화에 의해 제거되며, 이로 인해 이소부텐, n-부텐 및 부탄을 주요 성분들로서 포함하는 복합 탄화수소 스트림이 남게 된다. 그러나, 복합 탄화수소 스트림의 증류에 의한 이소부텐의 분리는 상기 성분들의 근접한 비점들로 인해 곤란하다. 이소부텐은 형상-선택적 단리에 의해 또는 화학적 반응에 의해 라피네이트(raffinate)로부터 제거될 수 있다. 이러한 화학적 반응들로는 수화(hydration), 산 이온 교환 수지 상의 이소부텐에 대한 메탄올의 첨가, 및 이소부텐의 올리고머화 또는 중합화가 포함된다. 상기 최초 2개의 화학적 반응들은 가역적이며, 실질적으로 정제된 이소부텐을 수득할 경우 사용된다. 산 이온 교환 수지 상의 이소부텐에 대한 메탄올의 첨가는 메틸-t-부틸-에테르(MTBE)를 형성한다. 그러나, MTBE와 관련하여, 특히 지하수 오염을 최소화하려는 측면에서, 건강 및 환경적 우려가 존재한다. 이들 화학적 반응들 후, C_4 복합 탄화수소 스트림의 나머지 성분들은 여러 실질적으로 정제된 올레핀 및 포화물질(saturate)로의 추출 증류에 의해 분리될 수 있다.
- [0006] 미국 특허 4,914,246에서는, 잔사(residua)로부터 유도된 열 크래킹된 황-함유 석유 증류물의 올레핀 성분을 선택적으로 알킬화시킴으로써 제조된 모노알킬페놀을 포함하는 조성물을 기재하고 있다. 상기 올레핀 성분은 선형 C_5-C_{12} 올레핀이다.
- [0007] 미국 특허 4,568,778에서는, 이소아밀렌을 무기 고체 산 촉매 또는 산성 이온 교환 수지 촉매의 존재 하에서 페놀과 반응시킴으로써 t-아밀페놀을 제조하는 방법을 기재하고 있다. 상기 이소아밀렌은 이소프렌-추출된 C_5 분획물의 수소화에 의해 수득된다.
- [0008] 에틸렌의 이량체화(dimerization) 및 프로펜의 불균등반응(disproportionation)은 올레핀, 특히 부텐을 수득하기 위한 다른 상업적으로 입수 가능한 합성 경로들이다. 그러나, 에틸렌의 이량체화는 주요 성분들로서 주로 1-부텐 및 2-부텐을 생성시킨다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 미국 특허출원 11/787,531
- (특허문헌 0002) 미국 특허 4,914,246
- (특허문헌 0003) 미국 특허 4,568,778

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 통상적인 공정들에 견주어 보면, 알킬화된 하이드록시아릴의 생산에서, 및 특히 예컨대, 폴리올레핀 및 엘라스토머를 위한 이차 산화방지제로서 사용될 수 있는 알킬아릴 포스파이트의 제조에서 사용할 수 있는 알킬화된 하이드록시아릴의 생산에서 이용될 수 있는 올레핀들의 효율적 공급원에 대한 요구가 존재한다.

과제의 해결 수단

[0011] 제 1 양태에서, 본 발명은, 하이드록시아릴 화합물을 복합 탄화수소 스트림 중의 올레핀과 반응시켜서 2개 이상의 알킬화된 하이드록시아릴 화합물을 포함하는 알킬레이트 조성물을 형성하는 단계; 및 상기 2개 이상의 알킬화된 하이드록시아릴 화합물을 포스포러스 트라이할라이드와 반응시켜 포스파이트 조성물을 형성시키는 단계를 포함하는 포스파이트 조성물의 형성 방법에 관한 것이다. 한 실시양태에서, 상기 복합 탄화수소 스트림은 45 내지 95 중량%의 분지형 올레핀 및 0.5 내지 20 중량%의 포화물질을 포함한다. 상기 복합 탄화수소 스트림은 또한 선형 올레핀과 같은 다른 이성질체를 포함할 수 있다. 생성된 포스파이트 조성물은 2개 이상의 상이한 포스파이트를 포함하며 주변 조건 하에서 액체이다. 상기 2개 이상의 상이한 포스파이트는 트리스(다이알킬아릴)포스파이트, 트리스(모노알킬아릴)포스파이트, 비스(다이알킬아릴)모노알킬아릴 포스파이트 및 비스(모노알킬아릴)다이알킬아릴 포스파이트를 포함한다.

[0012] 제 2 양태에서, 본 발명은, (a) 하나 이상의 올레핀 및 하나 이상의 포화 화합물(saturate compound)을 포함하는 복합 탄화수소 스트림을 제공하는 단계; (b) 반응 혼합물 중에 2개 이상의 알킬화된 하이드록시아릴을 형성 시키기에 효과적인 조건 하에서 하이드록시아릴을 상기 복합 탄화수소 스트림과 접촉시키는 단계; (c) 상기 반응 혼합물로부터 하나 이상의 포화 화합물을 분리시키는 단계; 및 (d) 상기 2개 이상의 알킬화된 하이드록시아릴을 포스포러스 트라이할라이드와 반응시켜 포스파이트 조성물을 형성시키는 단계를 포함하는, 2개 이상의 포스파이트를 포함하는 포스파이트 조성물의 형성 방법에 관한 것이다. 바람직하게는, 상기 생성된 포스파이트 조성물은 주변 조건 하에서 액체이다.

[0013] 제 3 양태에서, 본 발명은, (a) 하나 이상의 올레핀을 포함하는 복합 탄화수소 스트림을 형성시키기 위한 석유 화학 정제 시스템; (b) 상기 석유 화학 정제 시스템과 유체 교통하며 상기 복합 탄화수소 스트림으로부터의 상기 올레핀이 알킬레이트 조성물을 형성하기에 효과적인 조건 하에서 하나 이상의 하이드록시아릴과 반응하는 알킬레이트 합성 반응기; 및 (c) 상기 알킬레이트 합성 반응기와 유체 교통하며 상기 알킬레이트 조성물이 액체 포스파이트 조성물을 형성하기에 효과적인 조건 하에서 촉매의 존재 또는 부재 하에 포스포러스 트라이할라이드와 반응하는 포스파이트 합성 반응기를 포함하는, 포스파이트 조성물을 형성시키기 위한 통합된 반응 시스템에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0014] 본 발명은 첨부된 비제한적 도면에 견주면 더욱 잘 이해될 것이다:

도 1은 본 발명의 한 실시양태에 따른 포스파이트 조성물을 형성시키기 위한 통합된 반응 시스템을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

도입

[0016] 본 발명은 복합 탄화수소 스트림에 함유된 올레핀으로 하이드록시아릴 화합물, 예컨대 페놀 또는 크레솔을 알킬화시키기 위한 방법에 관한 것이다. 복합 탄화수소 스트림으로부터의 하나 이상의 올레핀, 바람직하게는 하나 이상의 분지형 올레핀은 알킬레이트 조성물을 형성하기에 효과적인 조건 하에서 하이드록시아릴과 반응한다. 바람직하게는, 상기 올레핀은 복합 탄화수소 스트림으로부터 단리되지 않으며, 그 대신 복합 탄화수소 스트림 중에 또한 함유되어 있는 포화된 성분들의 존재 하에서 하이드록시아릴과 반응한다. 이들 포화된 성분들은 선택적으로는 상기 생성된 알킬레이트 조성물로부터 쉽게 유리된다. 상기 알킬레이트 조성물은 후속적으로 이후 기재되는 바와 같이 인 화합물과 반응되어서 이후 또한 기재되는 액체 포스파이트 조성물을 형성할 수 있다. 본 발명의 방법은 복합 탄화수소 스트림으로부터 올레핀을 분리시키는 것과 연관된 공정 단계들 및 상응하는 비용을 유리하게 감소시킨다.

[0017] 한 실시양태에서, 복합 탄화수소 스트림은 석유 공급원, 예컨대 원유 및/또는 천연가스로부터 취득된다. 다른 실시양태들에서, 본 발명은 석유 화학 정제 시스템, 알킬화 시스템 및 바람직하게는 포스파이트 합성 시스템을

포함하는 통합된 반응 시스템에 관한 것이다. 도 1은 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 통합된 반응 시스템(100)을 예시한다. 도 1에 제시된 바와 같이, 복합 탄화수소 스트림(102)은 석유 공급원(101)에 의해 제공된다. 한 실시양태에서, 복합 탄화수소 스트림(102)은 하나 이상의 포화된 화합물 및 동일한 수의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 올레핀(예컨대, 부틸렌 또는 아틸렌)이 포함된 복수개의 성분들을 포함한다. 통합된 반응 시스템(100)에서, 석유 공급원(101)은 석유화학 정제 시스템을 포함할 수 있는 한편, 다른 실시양태들에서, 석유 공급원(101)은 알킬레이트 저장 탱크를 포함한다. 한 실시양태에서, 복합 탄화수소 스트림(102) 및 하이드록시아릴 스트림(103)은 알킬화 반응기(104)에 가해지며, 여기서 이들은 선택적으로는 촉매의 존재 하에 하이드록시아릴을 알킬화시키기에 효과적인 조건 하에서 반응한다. 바람직하게는, 상기 반응에서는 알킬레이트 조성물(106)이 형성되며, 이는 2개 이상의 알킬화된 하이드록시아릴을 포함한다. 앞서 논의된 바와 같이, 복합 탄화수소 스트림(102)으로부터의 포화물질은 바람직하게는 알킬화 공정 도중 통기 스트림(105)을 통해 알킬화 반응기(104)로부터 유리된다.

[0018] 한 실시양태에서, 알킬레이트 조성물(106) 및 포스포러스 할라이드, 예컨대 PCl_3 은 포스파이트 합성 반응기(108)에 가해지며, 여기서 알킬레이트 조성물(106)은 선택적으로는 촉매의 존재 하에 포스파이트 조성물(110)을 형성하기에 효과적인 조건 하에서 PCl_3 과 접촉한다. 바람직하게는, 포스파이트 조성물(110)은 2개 이상의 알킬 아릴 포스파이트를 포함한다(이후 기재됨). 한 실시양태에서, HCl은 반응의 부산물로서 형성되며, HCl 스트림(109) 중의 반응 혼합물로부터 유리된다.

[0019] 다른 실시양태(제시되지 않음)에서, 복합 탄화수소 스트림은 파라핀계 공급원료의 탈수소화의 반응 생성물일 수 있다. 탈수소화는 파라핀계 공급원료로부터 올레핀을 수득하는 널리 공지된 방법이다. 이러한 실시양태들에서, 반응 생성물은 하나 이상의 올레핀 및 하나 이상의 포화물질, 예컨대 복합 탄화수소 스트림을 포함한다. 탈수소화를 위한 조건들은 바람직하게는 반응 생성물이 올레핀을 포함하게 되어야 한다. 예시적 탈수소화 조건들은 아래 제시되어 있다. 파라핀계 공급원료는 일반적으로 C_2 - C_{18} 알칸, 예컨대 C_3 - C_8 알칸 또는 C_4 - C_6 알칸을 포함한다. 탈수소화는 250 내지 800°C, 예컨대 400 내지 700°C 또는 555 내지 700°C의 온도에서 및 15.0 KPa 미만, 예컨대 5.0 KPa 미만 또는 1.0 KPa 미만의 저압 하에서 발생할 수 있다. 한 실시양태에서, 탈수소화 온도는 올레핀으로의 파라핀의 변환에 영향을 미치며, 상기 한정된 범위 밖의 온도는 더 적은 올레핀을 생성시킬 수 있다. 선택적으로는, 탈수소화에 촉매가 사용될 수 있다. 촉매가 사용되는 경우, 촉매는 비활성화를 막기 위해 열적으로 안정적이어야 한다. 한 실시양태에서, 촉매는 크롬-알루미나 촉매, 알루미나 및 크롬 산화물을 포함하는 촉매 복합체, 귀금속 촉매, 예컨대 니켈(Ni) 촉매, 팔라듐(Pd) 촉매, 및 백금(Pt) 촉매, 및 전이 촉매, 예컨대 철(Fe) 촉매, 바나듐(V) 촉매, 크롬(Cr) 촉매, 및 망간(Mn) 촉매로부터 선택된다. 물론, 이 목록은 비제한적인 것이다. 한 실시양태에서, 촉매는 물 또는 스팀의 부재 하에서 사용된다.

[0020] 다른 실시양태들에서, 복합 탄화수소 스트림은 불순한 올레핀을 포함한다.

[0021] 복합 탄화수소 스트림

[0022] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "복합 탄화수소 스트림"은 하나 이상의 분지형 올레핀과 선형 올레핀 및 포화물질 중 하나를 포함하는 탄화수소의 혼합물을 지칭한다. 한 실시양태에서, 대부분의 탄화수소, 예컨대 80 중량% 이상, 90 중량% 이상, 92 중량% 이상 또는 95 중량% 이상은 동일한 수의 탄소 원자를 갖는다. 탄소 원자의 수는 2 내지 18개의 탄소 원자, 예컨대 3 내지 8개의 탄소 원자 또는 4 내지 6개의 탄소 원자로 변할 수 있다. 한 실시양태에서, 복합 탄화수소 스트림의 탄화수소는 적어도 2개의 탄소 원자, 예컨대 3개의 탄소 원자, 4개의 탄소 원자, 5개의 탄소 원자, 또는 18개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 바람직하게는, 복합 탄화수소 스트림은 C_4 탄화수소 및/또는 C_5 탄화수소의 혼합물이다.

[0023] 복합 탄화수소 스트림은 대부분의 탄화수소보다 많거나 또는 적은 수의 탄소 원자를 갖는 미량의 성분들을 추가로 포함할 수 있다. 상기 미량은 탄화수소 총량의 10 중량% 이하, 예컨대 8 중량% 이하 또는 5 중량% 이하일 수 있다.

[0024] 바람직한 실시양태에서, 석유 공급원료로부터 유도된 복합 수소 스트림에 있어서, 분획물을 수득하는데 사용되는 크래킹의 유형 및 엄격한 크래킹 조건들 및 공급 스트림은 각 성분들의 상대량을 결정한다. 분지형 올레핀을 생성시키는 크래킹 공정들이 바람직하다. 예를 들면, 낮은 엄격한 조건들 하의 나프타의 스팀 크래킹은 동일한 공급 스트림의 유체 촉매 크래킹보다 많은 이소부텐을 갖는 C_4 분획물을 생성시킨다. 이와 유사하게, 탈수소화 조건들은 또한 각 성분들의 상대량에 영향을 미칠 수 있다.

[0025] 한 실시양태에서, 복합 탄화수소 스트림 중의 성분들의 상대량(중량%)은 하기 표 1에 개시된다.

표 1

[0026]

성분	범위	바람직한 범위	가장 바람직한 범위
분지형 올레핀	45 내지 95중량%	50 내지 85중량%	55 내지 70중량%
직선 올레핀	1 내지 50중량%	5 내지 43중량%	10 내지 43중량%
포화물질	0.5 내지 35중량%	1 내지 15중량%	2 내지 10중량%

[0027]

바람직하게는, 복합 탄화수소 스트림에는 실질적으로 디엔이 없다. 한 실시양태에서, 복합 탄화수소 스트림은 500 wppm 미만의 디엔, 예컨대 100 wppm 미만 또는 검출 불가능한 양의 디엔을 함유한다. 하나의 실시양태에서, 복합 탄화수소 스트림은 크래킹 공정으로부터 수득된 분획물일 수 있거나, 또는 이는 가공된 분획물, 예컨대 크래킹 후 초기에 분리된 분획물일 수 있다. 일례로서, 가공된 분획물은 1,3-부타디엔을 제거함으로써 초기에 분리될 수 있으며, 따라서 C₄ 복합 탄화수소 스트림이 수득된다.

[0028]

복합 탄화수소 스트림의 각 성분들은 하나 이상의 이성질체를 함유할 수 있는 것으로 생각된다. 한 실시양태에서, 복합 탄화수소 스트림은 2개 이상의 상이한 이성질체, 예컨대 3개 이상의 상이한 이성질체 또는 5개 이상의 상이한 이성질체를 포함한다. 예를 들면, C₄ 탄화수소 복합 스트림이 사용되는 경우, 분지형 올레핀 성분은 이소부틸렌을 포함할 수 있다. 다른 예로서, C₅ 탄화수소 복합 스트림이 사용되는 경우, 분지형 올레핀 성분은 2개 이상의 상이한 이성질체, 즉 2-메틸부텐-2 또는 2-메틸부텐-1(포괄적으로 이소아밀렌으로서 지칭됨)을 포함할 수 있다.

[0029]

하나의 예시적 실시양태에서, 복합 탄화수소 스트림은 하기 표 2에 제시된 바와 같이 C₅ 주요 성분 및 C₄ 소수 성분을 갖는다.

표 2

[0030]

성분	이성질체	중량%
분지형 올레핀	3-메틸부텐-1	3.07 - 3.09
	2-메틸부텐-2	53.39 - 53.71
	2-메틸부텐-1	28.09 - 29.08
	이소프렌	1.03 - 1.15
	총계	85.58 - 87.03
선형 올레핀	펜텐-1	0.94 - 0.99
	트랜스-펜텐-2	1.78 - 2.50
	시스-펜텐-2	1.24 - 1.46
	n-펜텐	4.95 - 5.46
	총계	8.91 - 10.41
포화물질	펜탄	6.69 - 6.89
소수 성분들	이소부틸렌	0.84 - 1.49
	부텐	0.41 - 0.58
	총계	1.25 - 2.07

[0031] 알킬화 공정

[0032]

한 실시양태에서, 하이드록시아릴은 복합 탄화수소 스트림으로부터 하나 이상의 올레핀, 예컨대 2개 이상의 올레핀, 또는 3개 이상의 올레핀과 반응한다. 바람직하게는, 하이드록시아릴은 하나 이상의 하이드록실 및 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 방향족 잔기, 예컨대 페놀, 1-나프톨, 2-나프톨, 9-페난트롤, 인단올, 카테콜, 레소르시놀, 안트라센-2-올, 4-바이페놀, 4,4'-바이페놀, 크실레놀, 크레솔(예컨대 o-, m- 및/또는 p-크레솔), 및 이의 유도체들, 바람직하게는 페놀이다. 바람직한 실시양태들에서, 하나 이상의 올레핀은 분지형 올레핀, 예컨대 이소부틸렌 또는 이소아밀렌을 포함한다. 추가 실시양태들에서, 하이드록시아릴은 복합 탄화수소 스트림 중의 2개 이상의 올레핀과 반응되되, 단 성분들 중 하나는 분지형 올레핀이다. 복합 탄화수소 스트림 중의 올레핀(들) 대 하이드록시아릴(들)의 중량비는 바람직하게는 1:1 내지 6:1, 예컨대 1.1:1 내지 2:1 또는 1.25:1 내

지 1.4:1이다.

- [0033] 한 실시양태에서, 다른 성분들, 예컨대 분지형 올레핀이 아닌, 선형 올레핀 또는 포화물질이 포함되는 다른 성분들은 하이드록시아릴과 반응하지 않는다. 상기 조건들에 의존하여, 선형 올레핀들은 포화물질보다 고도로 반응할 수 있다. 그러나, 이 반응은 전형적으로 바람직하지 않다. 일반적으로, 선형 올레핀 및/또는 포화물질은 알킬화 반응을 거친다.
- [0034] 알킬화 공정을 위한 조건들이 광범위하게 변할 수 있더라도, 일부 바람직한 실시양태들에서, 페놀과 올레핀의 반응은 60 내지 160°C, 예컨대 70 내지 145°C 또는 80 내지 140°C의 온도에서 불활성 분위기(예컨대, 질소) 하에서 발생할 수 있다. 상기 반응은 바람직하게는 0.2 내지 10 atm, 예컨대 0.2 내지 5 atm 또는 0.2 내지 4 atm의 압력 하에서 실행된다. 배치식 반응에서, 반응 시간은 1 내지 12시간, 예컨대 2 내지 10시간, 또는 3 내지 5시간으로 지속될 수 있다. 연속식 반응에서, 체류 시간은 0.1 내지 5시간, 예컨대 0.2 내지 4시간 또는 0.5 내지 1시간일 수 있다. 상기 알킬화는 바람직하게는 촉매의 존재 하에서 실시된다. 촉매는 예컨대 산 클레이(clay) 촉매, 양이온성 이온 교환 수지, 브린스테드산, 예컨대 황산, 트라이플루오로메탄설폰산(트리플산(triflic acid)) 및 포스포팅스트산(phosphotungstic acid), 또는 루이스산, 예컨대 BF₃으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 적합한 상업적 입수 가능한 산 클레이 촉매로는 풀캣(Fulcat)(상표명) 22B(록우드 애더티브즈(Rockwood Additives))가 포함된다. 한 실시양태에서, 본 발명에 유용한 설폰산-유형 양이온-교환 수지 촉매는 예컨대 설폰화된 스티렌-다이비닐 벤젠 공중합체, 설폰화된 가교결합된 스티렌 중합체, 페놀 포름알데히드-설폰산 수지, 또는 벤젠 포름알데히드-설폰산 수지일 수 있다. 본 발명에 유용한 양이온 교환 수지는 예컨대 스티렌-다이비닐벤젠 유형의 강산 이온 교환 수지, 예컨대 다우엑스(Dowex)(상표명) 50WX4, 다우엑스 50WX2, 다우엑스 M-31, 다우엑스 모노스피어(Monosphere) M-31, 다우엑스 DR-2030 및 다우엑스 모노스피어 DR-2030 촉매(다우 케미칼(Dow Chemical))를 포함할 수 있다. 다른 적절한 수지로는 앰버리스트(Amberlyst)(상표명) 15, 앰버리스트 131, 앰버리스트 35, 앰버리스트 36, 및 A21(롬 앤드 하스(Rohm and Hass), 다우(Dow)의 자회사); 다이아이온(Diaion)(상표명) WA30, 다이아이온 SK 104, 다이아이온 SK1B, 다이아이온 PK208, 다이아이온 PK212 및 다이아이온 PK216(미쯔비시(Mitsubishi)); 툴스이온(Tulsion)(상표명) T-38, 툴스이온 T-62, 툴스이온 T-66, 툴스이온 T-3825 및 툴스이온 T-3830(써맥스(Thermax)); 레와티트(Lewatit)(상표명) K1131, 레와티트 K1221, 레와티트 K1261 및 레와티트 SC 104(시브론 케미칼즈(Sybron Chemicals)); 인드이온(Indion)(상표명) 180 및 인드이온 225 (이온 익스체인지 (인디아) 리미티드(Ion Exchange (India) Limited)); 및 푸롤라이트(Purolite)(상표명) CT-175, 푸롤라이트(상표명) CT-169, 및 푸롤라이트(상표명) CT-275(푸롤라이트)가 포함된다.
- [0035] 한 실시양태에서, 순한(mild) 촉매, 예컨대 알루미늄-함유 촉매, 예컨대 알루미늄 클로라이드 또는 알루미늄 페놀레이트가 사용된다. 한 실시양태에서, 이러한 촉매들은 알킬화 반응 동안 알루미늄이 페놀 중에 용해됨으로써 동일 반응계에서 생성될 수 있다.
- [0036] 한 실시양태에서, 배치식 알킬레이트 합성은 포트형(pot-type) 반응기에서 발생한다. 다른 실시양태에서, 알킬레이트 합성은 연속형 반응기에서 연속적으로 실시된다. 연속식 공정에서, 알킬화 반응은 선택적으로는 촉매 모두는 아니지만 대부분이 함유된 액체 상 및 증류에 의해 제거될 수 있는 알킬화된 아릴 화합물이 함유된 유기상을 형성하는 극성 용매, 물을 사용하여 켄칭된다(quenched). 연속식 공정이 고체 촉매의 고정 베드 위에서 발생하는 경우, 켄칭 단계는 필수적이지 않을 수 있다.
- [0037] 공정의 한 양태에서, 올레핀과 반응하지 않는 임의의 유리 페놀계 화합물은 예컨대 70 내지 160°C의 온도 1 내지 10 mbar의 압력의 증류를 통해 반응 생성물의 혼합물로부터 제거될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 실시양태들에 따르면, 복합 탄화수소 스트림으로부터의 하이드록시아릴과 올레핀의 반응은 반응 생성물의 혼합물을 생성시킨다. 알킬레이트 조성물은 예컨대 5 내지 95 중량%, 예컨대 10 내지 70 중량% 또는 30 내지 65 중량%의 p-알킬화된 페놀, 및 5 내지 95 중량%, 예컨대 10 내지 70 중량% 또는 30 내지 65 중량%의 o,p-다이알킬화된 페놀을 포함할 수 있다.
- [0039] 하나의 실시양태에서, 하이드록시아릴은 복합 탄화수소 스트림으로부터의 성분으로 오르토 및 파라 위치들에서 알킬화될 수 있다. 다른 실시양태에서, 하이드록시아릴은 오르토 및 파라 위치들에서 다이알킬화된다. 파라 위치가 바람직하며, 파라 위치에서 일치환 또는 이치환된 하이드록시아릴의 양은 85 중량% 이상, 예컨대 90 중량% 이상 또는 95 중량% 이상이다. 유사하게는, 임의의 하이드록시아릴이 오르토 위치에서 거의 일치환되지 않은 경우가 바람직하다. 바람직하게는, 하이드록시아릴은 오르토 위치에서 3 중량% 미만, 예컨대 2 중량% 미만

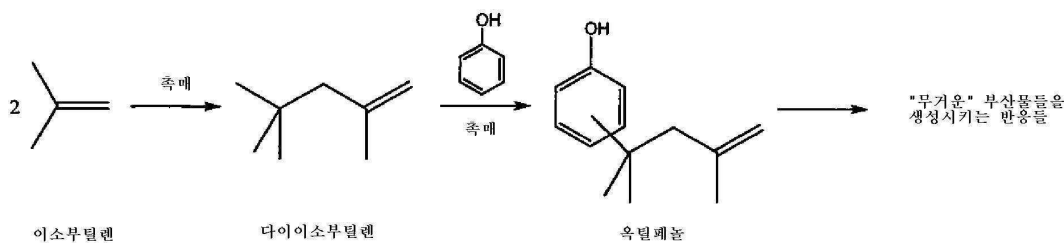
또는 1.0 중량% 미만의 양으로 일치환된다.

[0040] 하이드록시아릴이 삼치환될 수 있지만, 임의의 하이드록시아릴은 거의 삼치환되지 않은 경우가 바람직하다. 예를 들면, 일부 실시양태들에서는 3% 미만, 예컨대 2% 미만 또는 1% 미만의 하이드록시아릴이 삼치환된다. 하나의 실시양태에서, 포스파이트 조성물에는 실질적으로 삼치환된 하이드록시아릴이 없다.

[0041] 하나의 실시양태에서, 복합 탄화수소 스트림 중의 포화물질들은 알킬화 공정 동안 반응하지 않고, 분리되는데, 예컨대 생성물 알킬레이트 조성물로부터 쉽게 분리된다. 알킬레이트 조성물 중의 알킬레이트에 비해 높은 증기압의 포화 화합물로 인해, 실질적으로 모든 포화물질, 예컨대 80 중량% 이상, 95 중량% 이상 또는 99 중량% 이상이 알킬화 공정 동안 증발하며, 따라서 알킬화 반응 동안 알킬레이트 조성물로부터 통기될 수 있는 것이 바람직하다. 다른 실시양태들에서, 소수(minor) 증류 단계에서는 알킬레이트 조성물로부터 임의의 잔여 미반응된 성분들을 완전하게 제거하는 것이 요구될 수 있다. 공정의 한 양태에서, 임의의 유리 하이드록시아릴, 예컨대 복합 탄화수소 스트림으로부터 올레핀과 반응하지 않은 유리 페놀은 앞서 기재된 바와 같이 제거될 수 있다.

[0042] 유리하게도, 복합 탄화수소 스트림 중의 올레핀을 하이드록시아릴과 반응시켜 알킬레이트 조성물을 형성시킴으로써, 정제된 올레핀을 사용하는 것과 연관된 생산 비용들이 감소 또는 제거될 수 있다. 일부 용도에서, 알킬레이트 합성 가공 장비는 석유화학 정제 시설과 통합되어서 가공 시간 및 수송 및 저장 비용을 감소시킬 수 있다. 이러한 통합된 반응 시스템은 또한 정제된 올레핀을 사용하는 것과 연관된 저장 및 수송 비용을 제거 또는 감소시킨다. 바람직하게는, 통합된 반응 시스템은 본원에서 기재되는 바와 같이 하나 이상의 분획물로부터 복합 탄화수소 스트림을 형성하는 석유화학 정제 시스템 및 알킬레이트 합성 반응기를 포함한다. 추가 실시양태들에서, 본원에서 기재되는 바와 같이 포스파이트 합성 반응기들은 석유화학 정제 시설 및 알킬화 시스템과 통합되어 있다.

[0043] 또한, 포화된 탄화수소의 존재 하에서의 알킬화는 선택성을 증가시킨다. 통상의 알킬화 시스템 및 특히 C₄ 알킬화 시스템에서의 문제점들 중 하나는, 부틸렌이 바람직하지 않게도 상승된 온도 및 압력에서 이량체화하는 경향을 가지며 여러 C₈ 화합물을 형성하는데, 이는 하이드록시아릴을 알킬화시켜서 하기 반응식에서 제시되는 바와 같이 바람직하지 않게도 "무거운(heavy)" 부산물을 생성시킬 수 있다. 유사한 반응들이 C₅ 올레핀에 의해 예측될 수 있다.



[0044] 포화된 성분들의 존재 하에서 특히 C₄ 알킬화 시스템에 대한 알킬화 하이드록시아릴의 장점들 중 하나는, 올레핀 이량체화가 효과적으로 감소되며, 이로 인해 원하는 알킬레이트 생성물들에 대한 선택성이 증가하게 된다. 이는 하기 실시예 1에서 입증된다. 일부 바람직한 실시양태들에서, 예컨대 이량체 및 다른 "무거운" 알킬 기들로 알킬화된 하이드록시아릴은 1.0 몰% 미만, 예컨대 0.5 몰% 미만 또는 0.4 몰% 미만일 수 있다.

[0046] 액체 포스파이트 조성물의 합성

[0047] 본 발명은 또한 복합 탄화수소 스트림을 사용함으로써 수득된 알킬화된 조성물들로부터 액체 포스파이트 조성물들을 제조하는 방법들에 관한 것이다. 하나의 실시양태에서, 전술된 알킬레이트 조성물 합성 공정으로부터 선택적으로 형성된 알킬레이트 조성물은 촉매의 존재 또는 부재 하에서 포스포러스 트라이할라이드와 추가로 반응하여서 액체 포스파이트 조성물을 형성한다. 포스포러스 트라이할라이드는 바람직하게는 포스포러스 트라이클로라이드 및 포스포러스 트라이브로마이드로부터 선택된다. 촉매가 사용되는 경우, 촉매는 피리딘, N,N-다이메틸도데실아민, 디라우렐 메틸 아민, 트리아알킬아민 및 이의 하이드로클로라이드 염들로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 알킬레이트 조성물(즉, 알킬화된 페놀 화합물) 대 포스포러스 트라이할라이드의 몰비는 바람직하게는 3:1 내지 5:1, 예컨대 3:1 내지 4:1 또는 3.1 내지 3.7:1이다.

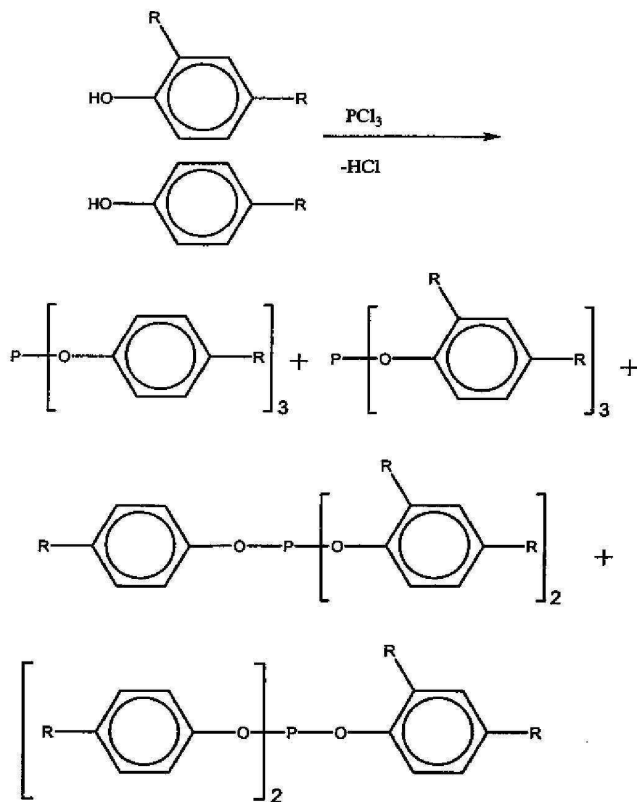
[0048] 알킬화된 페놀과 포스포러스 트라이할라이드의 반응은 5 내지 70°C, 예컨대 40 내지 70°C 또는 50 내지 70°C의 온도에서 불활성 분위기(예컨대 질소) 하에서 실시될 수 있다. 포스포러스 트라이할라이드는 반응기에 충전될

수 있고, 여기에 알킬레이트 조성물이 첨가될 수 있다. 이 경우, 바람직하게는, 온도는 포스포르스 트라이할라이드의 환류를 막기 위해 포스포르스 트라이할라이드를 알킬레이트 조성물에 첨가하는 동안 70°C 미만으로 유지된다. 포스포르스 트라이할라이드의 첨가 후, 온도는 선택적으로는 10분 내지 12시간, 예컨대 30분 내지 10시간, 또는 1시간 내지 3시간 동안 유지된다. 반응은 바람직하게는 0.8 내지 4 atm, 예컨대 0.9 내지 3 atm 또는 1 내지 2 atm의 압력 하에서 실시된다. 선택적으로는, 알킬레이트 조성물은 반응기에 충전될 수 있고, 여기에 포스포르스 트라이할라이드가 첨가될 수 있다. 그 다음, 온도는 70°C 내지 250°C, 예컨대 80°C 내지 225°C 또는 90°C 내지 200°C의 경사진(ramped) 온도로 경사지게 변할 수 있다. 바람직하게는, 반응은 10분 내지 12시간, 예컨대 30분 내지 10시간 또는 1시간 내지 3시간 동안 상기 경사진 온도에서 유지된다. 반응은 바람직하게는 0.01 내지 0.5 atm, 예컨대 0.03 내지 0.4 atm 또는 0.04 내지 0.1 atm의 감소된 압력에서 실시된다. 상기 반응 동안, 염화수소 또는 브롬화수소 가스는 방출될 것이며 압력을 약 0.05 atm까지 감소시키거나 또는 반응 혼합물 위에 불활성 가스, 예컨대 질소를 스위핑함으로써(sweep) 제거될 수 있다. 하나의 양태에서, 이러한 가스들의 제거는 반응 혼합물 중의 총 염화물 함량이 50 wppm 미만, 예컨대 25 wppm 미만 또는 10 wppm 미만 일 때까지 실시될 수 있다.

[0049] 공정의 하나의 양태에서, 임의의 유리 하이드록시아릴, 예컨대 포스포르스 트라이할라이드와 반응하지 않은 크레솔 또는 페놀은, 진공 및 0.0001 내지 0.1 atm의 압력 하에서 반응 온도를 275°C 이하, 예컨대 250°C 이하 또는 225°C 이하까지 상승시킴으로써 유리될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 유리 하이드록시아릴을 추가로 제거하기 위해서는 와이핑된-필름 몰레큘라(wiped-film molecular)(쇼트-패스(Short-Path)) 스틸(still), 와이핑된 필름 증발기(WFE), 박막 증발기 또는 유사 장비가 사용될 수 있다.

[0050] 한 실시양태에서, 포스파이트 조성물을 형성시키는 단계는 하나 이상의 중성 용매 중에서 발생할 수 있다. 사용될 수 있는 전형적인 용매로는 톨루엔, 크실렌, 메틸렌 클로라이드, 헵탄, 클로로포름 및 벤젠이 포함된다.

[0051] 하나의 실시양태에서, 본 발명의 액체 포스파이트 조성물들은 직접 화학 반응에서 수득되는데, 여기서 알킬화된 페놀의 물비는 주변 조건 하에서 액체인 포스파이트 조성물을 수득하도록 조정된다. 이러한 포스파이트 조성물들을 형성시키는데 사용될 수 있는 반응 방법들 중 하나의 식은 다음과 같다.



[0052]

[0053] 상기 식에서,

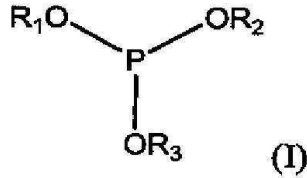
[0054] 각각의 R은 독립적으로 이후 정의되는 바와 같은 R₄, R₅ 및 R₆이다.

[0055] 미량의 다른 알킬화된 페놀, 예컨대 오르토-치환된 모노알킬화된 페놀이 상기 식에서 추가 반응물로서 포함될

수 있으며, 추가의 유도체 포스파이트를 형성하며, 이들 추가 반응물들 및 생성물들은 그 의미가 명료하게 하기 위하여 이 반응으로부터 생략되었음을 주지한다.

[0056] 포스파이트

[0057] 한 실시양태에서, 본 발명은 일반적으로 하기 구조식의 2개 이상의 상이한 포스파이트를 포함하며 주변 조건 하에서 액체인, 실시된 방법들에 의해 제조된 조성물에 관한 것이다.



[0058]

[0059] 상기 식에서,

[0060] R_1 , R_2 및 R_3 는 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴 기들이다.

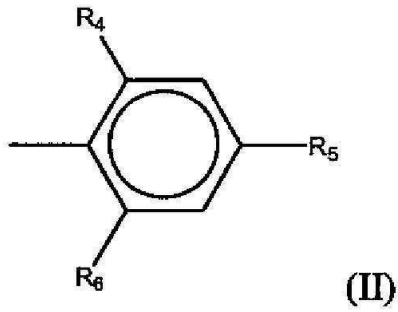
[0061] "주변 조건"은 실온, 예컨대 25°C 및 1기압을 의미한다.

[0062] 본 발명의 화합물에 존재하는 아릴 잔기는 바람직하게는 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 방향족 잔기, 예컨대 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트라실, 바이페닐, 터페닐, o-크레실, m-크레실, p-크레실 등, 바람직하게는 페닐이다. 각각의 방향족 잔기는 하나 이상의 C_1 - C_{18} , 예컨대 C_4 - C_{10} 또는 C_4 - C_5 알킬 기로 치환되지만, 바람직하게는 방향족 잔기는 어떠한 C_9 알킬 기들로도 치환되지 않는다. 아릴 잔기 위의 알킬 치환기(들)은 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{18} 알킬, 예컨대 C_1 - C_8 알킬, C_4 - C_6 알킬, C_4 - C_5 알킬, C_4 알킬 또는 C_5 알킬로부터 선택된다. 바람직하게는, 알킬 치환기(들)는 C_8 - C_{10} 알킬이 아니며, 예컨대 C_9 알킬이 아니다. 알킬 치환기는 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐(비록 덜 바람직할지라도), 데실, 운데실, 도데실, 트라이데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실 및 이의 이성질체들을 포함할 수 있다. 가장 바람직하게는, 알킬 기(들)는 부틸, 특히 s-부틸, t-부틸, 및 아밀 기들, 특히 s-아밀, t-아밀 및 네오-아밀로부터 선택된다. 지적된 바와 같이, 바람직한 실시양태에서, 알킬 잔기는 노닐을 포함하지 않는 데, 이는 포스파이트 조성물이 바람직하게는 50 wppm 미만, 예컨대 10 wppm 미만 또는 5 wppm 미만의 노닐 치환된 아릴 포스파이트 화합물, 및 가장 바람직하게는 검출 불가능한 노닐 치환된 아릴 포스파이트 화합물을 포함하는 것을 의미한다. 또한, 포스파이트 조성물은 바람직하게는 50 wppm 미만, 예컨대 10 wppm 미만 또는 5 wppm 미만의 노닐페놀, 및 가장 바람직하게는 검출 불가능한 노닐페놀을 포함한다. 가장 바람직하게는, 알킬 기(들)는 독립적으로 프로필, 부틸, 특히 이소프로필, s-부틸, t-부틸, 아밀, 특히 s-아밀, t-아밀 네오-아밀, 및 도데실로부터 선택된다.

[0063] 바람직한 실시양태에서, 포스파이트 조성물은 트리스(다이알킬아릴)포스파이트, 트리스(모노알킬아릴)포스파이트, 비스(다이알킬아릴)모노알킬아릴 포스파이트 및 비스(모노알킬아릴)다이알킬아릴 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상의 상이한 포스파이트, 예컨대 3개 이상의 상이한 포스파이트 또는 4개 이상의 상이한 포스파이트를 포함한다. 따라서, 포스파이트 조성물은 다치환되는 하나 이상의 방향족 잔기를 갖는 하나 이상의 포스파이트, 예컨대 비스(다이알킬아릴)모노알킬아릴 포스파이트, 비스(모노알킬아릴)다이알킬아릴 포스파이트 또는 트리스(다이알킬아릴) 포스파이트를 포함한다. 하나의 양태에서, 포스파이트 조성물은 각각의 아릴 잔기가 일치된 하나 이상의 포스파이트 화합물, 예컨대 트리스(모노알킬아릴) 포스파이트를 포함한다.

[0064] 하나의 실시양태에서, 포스파이트 조성물에는, α 위치에서 수소 원자를 갖는 알킬 기들로 치환되는 아릴 기를 갖는 포스파이트 화합물이 실질적으로 없다. 즉, 바람직한 실시양태들에서, 아릴 잔기의 95% 이상, 98% 이상 또는 99% 이상은 3급 α -탄소를 갖는 알킬 기들, 가장 바람직하게는 t-부틸 및/또는 t-아밀로 치환된다. T-부틸은 C_4 분획물의 복합 탄화수소 스트림에서 이소부틸렌으로부터 유도될 수 있고, t-아밀은 C_5 분획물의 복합 탄화수소 스트림에서 이소아밀렌으로부터 유도될 수 있다.

[0065] 한 실시양태에서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 하기 구조식의 선택된 알킬화된 아릴 기들이다.



[0066]

[0067]

[0068]

[0069]

[0070]

[0071]

[0072]

상기 식에서,
R₄, R₅ 및 R₆은 독립적으로 수소 및 C₁-C₈ 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 및 이의 이성질체들, 예컨대 이소프로필, t-부틸, t-아밀, 네오-아밀로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단 하나 이상의 R₄, R₅ 및 R₆은 수소가 아니며, 예컨대 하나 이상의 R₄, R₅ 및 R₆은 C₁-C₈ 알킬이다.

한 실시양태에서, R₄ 및 R₆은 수소이고, R₅는 수소가 아니며, 예컨대 R₅는 C₁-C₈ 알킬이다. 하나의 실시양태에서, R₄ 및 R₅는 수소가 아니며, 예컨대 R₄ 및 R₅는 독립적으로 선택된 C₁-C₈ 알킬이고, R₆은 수소이다. 하나의 실시양태에서, 오르토 알킬 기들 둘다 또는 이들 중 어느 쪽도, 예컨대 R₄ 및 R₆은 α-수소 원자들을 갖지 않으며, 예컨대 오르토 알킬 기들 둘다, 예컨대 R₄ 및 R₆은 t-부틸 및 t-아밀로 이루어진 군으로부터 선택된 3급 α-탄소 원자를 갖는다.

한 실시양태에서, R₄ 및 R₅는 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 아밀, 헥실 및 이의 이성질체들로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₆은 수소이다. 다른 실시양태에서, R₄ 및 R₆은 수소이고, R₅는 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 아밀, 헥실 및 이의 이성질체들로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이들 실시양태들의 한 양태에서, 하나 이상의 R₄, R₅ 및 R₆은 C₄ 또는 C₅ 알킬, 가장 바람직하게는 t-부틸 또는 t-아밀이다.

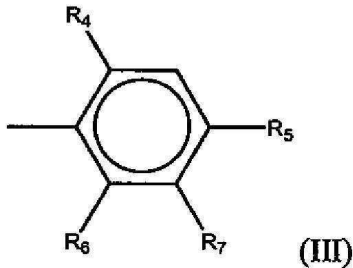
다양한 선택적 실시양태들에서, R₁, R₂ 및 R₃에 대한 알킬화된 아릴 기는 표 3에 제시된 바와 같이 제공된다. 본 발명의 포스파이트 조성물들은, 포스파이트 조성물이 주변 조건 하에서 액체로 존재하기에 충분한 양으로 이들 화합물들 중 2개 이상을 임의로 포함할 수 있다.

표 3

	R ₁			R ₂			R ₃		
#	R ₄	R ₅	R ₆	R ₄	R ₅	R ₆	R ₄	R ₅	R ₆
1	H	t-부틸	H	H	t-부틸	H	H	t-부틸	H
2	t-부틸	t-부틸	H	H	t-부틸	H	H	t-부틸	H
3	t-부틸	t-부틸	H	t-부틸	t-부틸	H	H	t-부틸	H
4	t-부틸	t-부틸	H	t-부틸	t-부틸	H	t-부틸	t-부틸	H
5	H	t-아밀	H	H	t-아밀	H	H	t-아밀	H
6	t-아밀	t-아밀	H	H	t-아밀	H	H	t-아밀	H
7	t-아밀	t-아밀	H	t-아밀	t-아밀	H	H	t-아밀	H
8	t-아밀	t-아밀	H	t-아밀	t-아밀	H	t-아밀	t-아밀	H
9	H	t-부틸	H	H	t-부틸	H	H	t-아밀	H
10	H	t-부틸	H	H	t-아밀	H	H	t-아밀	H
11	t-부틸	t-부틸	H	H	t-부틸	H	H	t-아밀	H
12	t-부틸	t-부틸	H	H	t-아밀	H	H	t-아밀	H
13	t-부틸	t-아밀	H	H	t-아밀	H	H	t-아밀	H
14	t-아밀	t-아밀	H	H	t-부틸	H	H	t-아밀	H
15	t-아밀	t-아밀	H	H	t-부틸	H	H	t-부틸	H
16	t-부틸	t-부틸	H	t-부틸	t-부틸	H	H	t-아밀	H

17	t-부틸	t-부틸	H	t-부틸	t-아밀	H	H	t-부틸	H
18	t-부틸	t-아밀	H	t-부틸	t-아밀	H	H	t-부틸	H
19	t-아밀	t-아밀	H	t-아밀	t-아밀	H	H	t-부틸	H
20	t-부틸	t-아밀	H	t-부틸	t-부틸	H	t-부틸	t-부틸	H
21	t-부틸	t-아밀	H	t-부틸	t-아밀	H	t-아밀	t-부틸	H

[0073] 한 실시양태에서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 하기 구조식의 선택된 알킬화된 아릴 기이다.



[0074]

상기 식에서,

[0075]

R₄, R₅ 및 R₆은 앞서 정의된 바와 같고,

[0076]

[0077]

R₇은 수소 또는 메틸이되,

[0078]

단 R₄, R₅, R₆ 및 R₇ 중 하나는 메틸이고, R₄, R₅, R₆ 및 R₇ 중 2개 이상은 수소가 아니다.

[0079]

이러한 포스파이트는 예컨대 하나 이상의 알킬화된 크레솔 화합물, 예컨대 하나 이상의 알킬화된 오르토-, 메타-, 및/또는 파라-크레솔을 본원에서 더욱 상세하게 논의된 바와 같이 PCl₃과 반응시킴으로써 형성될 수 있다.

[0080]

본 발명의 일부 바람직한 실시양태들에서, 포스파이트 조성물은 트리스(4-t-부틸페닐) 포스파이트, 트리스(2-t-부틸페닐) 포스파이트, 트리스(2,4-다이-t-부틸페닐) 포스파이트, 비스(4-t-부틸페닐)-2,4-다이-t-부틸페닐 포스파이트, 비스(2,4-다이-t-부틸페닐)-4-t-부틸페닐 포스파이트, 비스(2-t-부틸페닐)-2,4-다이-t-부틸페닐 포스파이트, 비스(2,4-다이-t-부틸페닐)-2-t-부틸페닐 포스파이트, 트리스(4-t-아밀페닐) 포스파이트, 트리스(2-t-아밀페닐) 포스파이트, 트리스(2,4-다이-t-아밀페닐) 포스파이트, 비스(4-t-아밀페닐)-2,4-다이-t-아밀페닐 포스파이트, 비스(2,4-다이-t-아밀페닐)-4-t-아밀페닐 포스파이트, 비스(2-t-아밀페닐)-2,4-다이-t-아밀페닐 포스파이트 및 비스(2,4-다이-t-아밀페닐)-2-t-아밀페닐 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상의 포스파이트를 포함한다.

[0081]

일부 실시양태들에서, 포스파이트 조성물들은 TNPP와 동일하거나 또는 그보다 많은, 예컨대 4.5 몰% 이상, 예컨대 4.8 몰% 이상 또는 5.1 몰% 이상의 전체 인 함량을 갖는다. 범위에 관하여, 포스파이트 조성물의 전체 인 함량은 포스파이트 조성물 중의 모든 인-함유 화합물의 총 몰을 기준으로 하여 예컨대 4.5 내지 10.0 몰%, 예컨대 4.8 내지 8.0 몰%, 또는 5.1 내지 6.0 몰%의 범위일 수 있다.

[0082]

앞서 지적된 바와 같이, 바람직한 실시양태에서, 포스파이트 조성물은 트리스(다이알킬아릴) 포스파이트, 트리스(모노알킬아릴) 포스파이트, 비스(다이알킬아릴) 모노알킬아릴 포스파이트 및 비스(모노알킬아릴)다이알킬아릴 포스파이트 중 2개 이상을 포함하되, 여기서 포스파이트 조성물은 주변 조건 하에서 액체이다. 이들 포스파이트 조성물들 중에 함유된 각각의 포스파이트 성분들의 상대량은 포스파이트 조성물 자체가 주변 조건 하에서 액체인 한 어느 정도 변할 수 있다. 범위에 관하여, 예컨대 포스파이트 조성물은 바람직하게는 트리스(모노알킬아릴)포스파이트, 예컨대 트리스(4-t-아밀페닐)포스파이트를 20 내지 70 중량%, 예컨대 15 내지 55 중량% 또는 37 내지 54 중량%의 양으로 포함하고, 비스(모노알킬아릴)다이알킬아릴 포스파이트, 예컨대 비스(4-t-아밀페닐)-2,4-다이-t-아밀페닐)포스파이트를 15 내지 60 중량%, 예컨대 31 내지 50 중량% 또는 34 내지 45 중량%의 양으로 포함한다. 선택적으로는, 포스파이트 조성물은 트리스(다이알킬아릴)포스파이트 및/또는 비스(다이알킬아릴)모노알킬아릴 포스파이트를 추가로 포함한다. 트리스(다이알킬아릴)포스파이트, 예컨대 트리스(2,4-다이-t-아밀페닐)포스파이트는 존재한다면 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%, 예컨대 0.3 내지 5 중량% 또는 0.5 내지 1 중량%의 양으로 존재한다. 비스(다이알킬아릴)모노알킬아릴 포스파이트, 예컨대 비스(2,4-다이-t-아밀페닐)-4-t-아밀페닐 포스파이트는 존재한다면 바람직하게는 2 내지 20 중량%, 예컨대 4 내지 20 중량% 또는 5 내지 10

중량%의 양으로 존재한다. 달리 지적되지 않는다면, 중량%는 포스파이트 조성물 중의 모든 포스파이트 성분들의 총 중량을 기준으로 한다.

[0083] 이들 포스파이트 조성물들에 대한 중량비에 관하여, 포스파이트 조성물은 선택적으로는 1:4 내지 7:3, 예컨대 2:5 내지 3:2 또는 3:5 내지 6:5의 트리스(모노알킬아릴)포스파이트 대 비스(모노알킬아릴)다이알킬아릴 포스파이트, (다이알킬아릴)모노알킬아릴 포스파이트 및 트리스(다이알킬아릴)포스파이트의 조합물의 중량비를 갖는다. 포스파이트 조성물은 선택적으로는 1:6 내지 3:2, 예컨대 1:3 내지 1:1 또는 1:2 내지 3:2의 비스(모노알킬아릴)다이알킬아릴 포스파이트 대 트리스(모노알킬아릴)포스파이트, 비스(다이알킬아릴)모노알킬아릴 포스파이트 및 트리스(다이알킬아릴)포스파이트의 조합물의 중량비를 갖는다. 포스파이트 조성물은 선택적으로는 1:50 내지 2:5, 예컨대 1:30 내지 1:5 또는 1:20 내지 1:9의 비스(다이알킬아릴)모노알킬아릴 포스파이트 대 트리스(모노알킬아릴)포스파이트, 비스(모노알킬아릴)다이알킬아릴 포스파이트 및 트리스(다이알킬아릴)포스파이트의 조합물의 중량비를 갖는다. 포스파이트 조성물은 선택적으로는 1:10,000 내지 2:5, 예컨대 1:5,000 내지 1:20의 트리스(다이알킬아릴)포스파이트 대 비스(모노알킬아릴)다이알킬아릴 포스파이트, 비스(다이알킬아릴)모노알킬아릴 포스파이트 및 트리스(모노알킬아릴)포스파이트의 조합물의 중량비를 갖는다.

[0084] 바람직한 실시양태에서, 포스파이트 조성물은 트리스(다이-C₃-C₅ 알킬아릴) 포스파이트, 트리스(C₃-C₅ 알킬아릴) 포스파이트, 비스(다이-C₃-C₅ 알킬아릴) C₃-C₅ 알킬아릴 포스파이트 및 비스(C₃-C₅ 알킬아릴) 다이-C₃-C₅ 알킬아릴 포스파이트 중 2개 이상을 포함한다. 바람직하게는, 상기 조성물은 이들 각각의 포스파이트를 하기의 양으로 포함한다: 30 내지 50 중량% 트리스(다이-C₃-C₅ 알킬아릴) 포스파이트, 30 내지 50 중량% 트리스(C₃-C₅ 알킬아릴) 포스파이트, 5 내지 15 중량% 비스(다이-C₃-C₅ 알킬아릴) C₃-C₅ 알킬아릴 포스파이트 및 4 중량% 미만 비스(C₃-C₅ 알킬아릴) 다이-C₃-C₅ 알킬아릴 포스파이트.

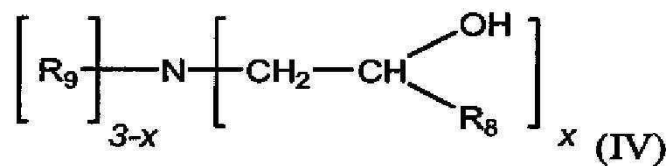
[0085] 앞서 지적된 바와 같이, 본 발명의 포스파이트 조성물들은 모노알킬화되고 다이알킬화된 아릴 잔기를 갖는 포스파이트 화합물들의 조성물을 포함한다.

[0086] 바람직하게는, 포스파이트 조성물은 포스파이트 조성물에 함유되는 경우 "유리 페놀계 화합물"로서 지칭되는 알킬화되거나 비알킬화된 페놀계 화합물(예컨대, 페놀, 크레솔 또는 크실레놀)을 낮은 수준으로 갖거나 또는 이것이 실질적으로 없다. 양에 관하여, 포스파이트 조성물은 바람직하게는 포스파이트 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 5 중량% 미만, 예컨대 3 중량% 미만 또는 1 중량% 미만의 유리 페놀계 화합물을 포함한다. 임의의 유리 페놀계 화합물은 예컨대 증류에 의해 제거될 수 있다. 극도로 낮은 수준의 유리 페놀계 화합물은 예컨대 와이핑된-필름 몰레큘라(쇼트-패스) 스틸, 와이핑된 필름 증발기(WFE), 박막 증발기 또는 유사 장비를 사용함으로써 달성될 수 있다. 양에 관하여, 포스파이트 조성물은 포스파이트 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.5 중량% 미만, 예컨대 0.2 중량% 미만 또는 0.1 중량% 미만의 유리 페놀계 화합물을 포함할 수 있다.

[0087] 다른 실시양태들에서, 미량의 유리 페놀계 화합물은 예컨대 점도 감소제(viscosity reducing agent)로서 유리할 수 있다. 따라서, 한 실시양태에서, 포스파이트 조성물은 포스파이트 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 미량, 예컨대 1 내지 4 중량%, 예컨대 2 내지 3 중량%의 유리 페놀계 화합물을 포함한다.

[0088] 또한, 포스파이트 조성물에는 바람직하게는 비치환된 아릴 잔기를 갖는 포스파이트 화합물, 예컨대 트라이페닐 포스파이트, 비스(페닐)알킬페닐 포스파이트 또는 비스(알킬페닐)페닐 포스파이트가 실질적으로 없다. 양에 관하여, 포스파이트 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 비치환된 아릴 잔기를 갖는 포스파이트 화합물을 포스파이트 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 2 중량% 미만, 예컨대 1 중량% 미만 또는 0.5 중량% 미만으로 포함한다.

[0089] 일부 바람직한 실시양태들에서, 포스파이트 조성물은 하나 이상의 가수분해성 안정화제를 포함한다. 바람직한 안정화제는 하기 구조식의 아민을 포함한다.



[0090]

[0091] 상기 식에서,

- [0092] x는 1, 2 또는 3이고,
- [0093] R₈은 수소, 및 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0094] R₉는 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₃₀ 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0095] 바람직하게는, R₈은 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₄ 알킬, 예컨대 메틸 또는 에틸로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, R₉는 직쇄형 또는 분지형 C₅-C₂₀ 알킬, 예컨대 직쇄형 또는 분지형 C₁₀-C₂₀ 알킬 또는 직쇄형 또는 분지형 C₁₂-C₁₈ 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다. 한 실시양태에서, x는 1이고, R₉는 직쇄형 또는 분지형 C₅-C₂₀ 알킬, 예컨대 C₁₂-C₁₈ 알킬이다. 한 실시양태에서, x는 2이고, R₉는 직쇄형 또는 분지형 C₁₀-C₂₀ 알킬, 예컨대 C₁₂-C₁₈ 알킬이다.
- [0096] 하나의 양태에서, 아민은 트라이에탄올아민, 트라이이소프로판올아민, 다이에탄올아민, 다이이소프로판올아민 및 테트라이소프로판올에틸렌다이아민으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0097] 다른 양태에서, 아민은 옥틸-비스(2-에탄올)아민, 노닐-비스(2-에탄올)아민, 데실-비스(2-에탄올)아민, 운데실-비스(2-에탄올)아민, 도데실-비스(2-에탄올)아민, 트라이데실-비스(2-에탄올)아민, 테트라데실-비스(2-에탄올)아민, 펜타데실-비스(2-에탄올)아민, 헥사데실-비스(2-에탄올)아민, 헵타데실-비스(2-에탄올)아민, 옥타데실-비스(2-에탄올)아민, 옥틸-비스(2-프로판올)아민, 노닐-비스(2-프로판올)아민, 데실-비스(2-프로판올)아민, 운데실-비스(2-프로판올)아민, 도데실-비스(2-프로판올)아민, 트라이데실-비스(2-프로판올)아민, 테트라데실-비스(2-프로판올)아민, 펜타데실-비스(2-프로판올)아민, 헥사데실-비스(2-프로판올)아민, 헵타데실-비스(2-프로판올)아민, 옥타데실-비스(2-프로판올)아민 및 이의 이성질체들로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상업적으로 입수 가능한 아민으로는 아크조 노벨 폴리머즈(Akzo Nobel Polymers)에 의해 제조된 아모스태트(Armostat)(상표명) 300 및 아모스태트 1800이 포함된다.
- [0098] 추가의 가수분해성 안정화제로는 에폭시, 예컨대 드라펙스(Drapex)(상표명) 39, 드라펙스 392, 드라펙스 4.4, 및 드라펙스 6.8(켄투라 코포레이션(Chemtura Corp.))로서 상업적으로 입수 가능한 에폭시화된 대두유(epoxidized soybean oil)(ESBO), 또는 스타박솔(Stabaxol)(상표명) P(라인 케미(Rhein Chemie))로서 상업적으로 입수 가능한 폴리카보다이이미드가 포함된다.
- [0099] 아민은 포스파이트 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.01 내지 5 중량%, 예컨대 0.1 내지 1.5 중량% 또는 0.2 내지 0.8 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0100] 앞서 지적된 바와 같이, 포스파이트 조성물은 주변 조건 하에서 액체이다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "액체"는 포스파이트 조성물이 반복된 동결/해동 사이클 후에 액체로 잔존하는 것을 의미하는 반면, 이는 이러한 사이클 후에 액체로 잔존하지 않는 "메타-안정성 액체"와 반대되는 것이다. 동결/해동 사이클은 다음과 같이 정의된다: 1) 주변 온도 조성물을 0.5시간 동안 교반하고; 2) 그 다음, 교반된 조성물을 3일 동안 약 5°C에서 냉동시키고; 3) 그 다음, 냉동된 조성물을 주변 온도로 조정하고, 3일 동안 주변 온도에서 유지하였다. 단계 3의 완료에 따라, 조성물은 고체 함량, 예컨대 결정화에 대해 검토한다. 단계 1 내지 3의 완료는 하나의 동결/해동 사이클을 한정한다.
- [0101] 앞서 지적된 바와 같이, 본 발명의 특징은, 포스파이트 조성물이 실온에서 액체의 물리적 형태로 존재하는 것이다. 종래 기술에서는 성분들이 주변 조건 하에서 개별적으로 고체로 존재하는 고체 포스파이트 조성물의 일부 예를 교시하고 있는 것을 보면, 이는 분명히 놀라운 것이다(JP 59030842; WO 9303092; CA 2,464,551 참조). 반면, 본 발명에서, 포스파이트 조성물들은 개별 성분들이 고체임에도 불구하고 액체이다. 표 4는 본 발명의 범위 내의 여러 상이한 포스파이트의 용점들을 제공한다.

표 4

[0102]	포스파이트	용점
	트리스(4-t-부틸페닐)포스파이트	75-76°C
	트리스(2,4-다이-t-부틸페닐)포스파이트	181-184°C
	비스(4-t-부틸페닐)-2,4-다이-t-부틸페닐 포스파이트	63-65°C
	비스(2,4-다이-t-부틸페닐)-4-t-부틸페닐 포스파이트	100-103°C
	트리스(4-t-아밀페닐)포스파이트	52-54°C
	트리스(2,4-다이-t-아밀페닐)포스파이트	103°C

[0103] 포스파이트 조성물의 점도는 그 안에 함유된 다양한 포스파이트 화합물의 상대량에 따라 변할 수 있다. 일부 예시적 실시양태들에서, 포스파이트 조성물은 30℃에서 측정하는 경우 11,000 cSt 미만, 예컨대 7,300 cSt 미만, 5,000 cSt 미만, 3,000 cSt 미만 또는 2850 cSt 미만의 점도를 갖는다. 범위에 관하여, 조성물의 점도는 30℃에서 측정하는 경우 1 cSt 내지 15,000 cSt, 100 cSt 내지 12,000 cSt, 500 cSt 내지 10,000 cSt, 500 cSt 내지 6,500 cSt, 500 cSt 내지 5,000 cSt, 500 cSt 내지 3,000 cSt, 1,000 cSt 내지 4,000 cSt, 1,500 cSt 내지 3,500 cSt, 2,000 cSt 내지 3,000 cSt 또는 2,000 내지 2,800 cSt일 수 있다.

[0104] 안정화제

[0105] 앞서 논의된 바와 같이, 본 발명의 포스파이트 조성물의 안정화량 또는 유효량은 다양한 유형의 중합체를 위한 이차 산화방지제로서 사용될 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "안정화량" 또는 "유효량"은 본 발명의 포스파이트 조성물을 함유하는 중합체 조성물이 본 발명의 포스파이트 조성물을 포함하지 않는 유사한 중합체 조성물과 비교하여 그의 물리적 또는 색 특성 중 어느 것에서 개선된 안정성을 나타낼 때를 의미한다. 개선된 안정성의 실례에는 예를 들면 분자량 분해, 색 분해에 대해 개선된 안정화, 및 유사하게 예를 들면 용융 가공, 풍화작용(weathering), 및/또는 장기간 공기, 열, 빛 및/또는 다른 요소에 대한 노출에 대해 개선된 안정화가 있다. 한 실례에서, 개선된 안정성은 안정화제 첨가제가 없는 조성물에 비교할 때, 용융된 중합체의 황변지수(yellowing index)(YI) 및 용융 유속에 의해 측정되는 더 낮은 초기 색, 또는 예컨대 초기 황변지수에 의해 또는 황변에 대한 내성 및 색 변화에 의해 측정되는 풍화작용에 대한 추가 내성 중 하나 또는 그 둘다의 형태로 수득된다.

[0106] 본원에서 기재된 첨가제 및 안정화제는 바람직하게는 조성물 안정성을 개선하기 위해 유효량으로 존재한다. 앞서 언급된 포스파이트 조성물이 활용되는 경우, 조성물은 일반적으로 포스파이트 조성물 및 임의의 다른 안정화제 또는 첨가제의 중량을 포함하는 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.001 내지 약 5 중량%, 예컨대 약 0.0025 내지 약 2 중량% 또는 약 0.005 내지 약 1 중량%의 양으로 존재한다. 본 발명의 포스파이트 조성물은 비록 다수의 압출 후에도 용융 지수 및/또는 색에서의 상대적 변화를 거의 나타내지 않으면서 고온 처리 중에 특히 수지를 안정화시킨다.

[0107] 본 발명은 또한 베이스 중합체(예컨대, 중합체 수지) 및 본 발명의 전술된 임의의 포스파이트 조성물을 포함하는 안정화된 열가소성 물질에 관한 것이다. 중합체 수지는 중합체, 예컨대 폴리올레핀일 수 있으며, 액체 포스파이트 조성물은 공-안정화제(costabilizer), 예컨대 장애 페놀계 화합물, 방향족 아민, 하이드록실아민, 락톤 및 티오에테르와 함께 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 포스파이트 조성물에 의해 안정화된 열가소성 물질은 페놀계 산화방지제, 장애 아민 광 안정화제(HALS), 자외선 광 흡수제, 포스파이트, 포스포나이트, 지방산의 알칼리 금속 염, 하이드로탈사이트(hydrotalcite), 금속 산화물, 에폭시화된 대두유, 하이드록실아민, 3급 아민 산화물, 락톤, 3급 아민 산화물의 열 반응 생성물 및 티오시너지스트(thiosynergist)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가 안정화제 또는 안정화제의 혼합물을 선택적으로 함유할 수 있다.

[0108] 하나의 실시양태에서, 안정화 조성물 중의 각 성분의 양은 중합체 또는 중합체 수지의 총 중량%를 기준으로 표 5에 제시된다.

표 5

성분	범위	바람직한 범위
액체 포스파이트 조성물	0.001-5.0중량%	0.005-1.0중량%
일차 산화방지제	0-5.0중량%	0.005-2.0중량%
UV 또는 광 안정화제	0-3.0중량%	0.001-2.0중량%
금속 비활성화제	0-3.0중량%	0.001-2.0중량%
다른 이차 산화방지제	0-3.0중량%	0.001-2.0중량%
과산화물 스캐빈저	0-3.0중량%	0.001-2.0중량%
폴리아미드 안정화제	0-3.0중량%	0.001-2.0중량%
기본 공-안정화제	0-3.0중량%	0.001-2.0중량%
친핵제 또는 청명화제(clarifying agent)	0-3.0중량%	0.001-2.0중량%
아미녹시 프로파노에이트	0-3.0중량%	0.001-2.0중량%

[0110] 본 발명의 포스파이트 조성물 또는 생성된 안정화된 중합체 조성물은 또한 예컨대 하기와 같은 일차 산화방지제

를 선택적으로 포함한다.

- [0111] (i) 알킬화된 모노페놀, 예컨대 2,6-다이-t-부틸-4-메틸페놀, 2-t-부틸-4,6-다이메틸페놀, 2,6-다이-t-부틸-4-에틸페놀, 2,6-다이-t-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-다이-t-부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-다이사이클로헥센-4-메틸페놀, 2,6-비스(α -메틸벤질)-4-메틸페놀, 2-(α -메틸사이클로헥실)-4,6-다이메틸페놀, 2,6-다이옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트라이사이클로헥실페놀 및 2,6-다이-t-부틸-4-메톡시메틸페놀. 상업적으로 입수 가능한 알킬화된 모노페놀로는 캄투라 코포레이션에 의해 제조된 로위녹스(Lowinox)(상표명) 624 및 노가드(Naugard)(상표명) 431이 포함된다. 다른 페놀들, 예컨대 BHEB가 상업적으로 입수 가능하다.
- [0112] (ii) 알킬화된 하이드로퀴논, 예컨대 2,6-다이-t-부틸-4-메톡시페놀, 2,5-다이-t-부틸하이드로퀴논, 2,5-다이-t-아밀-하이드로퀴논 및 2,6-다이페닐-4-옥타데실옥시페놀. 상업적으로 입수 가능한 알킬화된 하이드로퀴논에는 캄투라에 의해 제조된 로위녹스 AH25가 포함된다.
- [0113] (iii) 하이드록실화된 티오다이페닐 에테르, 예컨대 2,2'-티오-비스-(6-t-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오-비스-(4-옥틸페놀), 4,4'-티오-비스-(6-t-부틸-3-메틸페놀) 및 4,4'-티오-비스-(6-t-부틸-2-메틸페놀). 상업적으로 입수 가능한 하이드록실화된 티오다이페닐 에테르에는 캄투라에 의해 제조된 로위녹스 TBM6 및 로위녹스 TBP6이 포함된다.
- [0114] (iv) 알킬렌-비스페놀, 예컨대 2,2'-메틸렌-비스-(6-t-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-t-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-(α -메틸사이클로헥실)페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-사이클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6- α -메틸벤질)-4-노닐페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-(α , α -다이메틸벤질)-4-노닐-페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4,6-다이-t-부틸페놀), 2,2'-에틸렌-비스-(6-t-부틸-4-이소부틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(2,6-다이-t-부틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(6-t-부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스-(5-t-부틸-4-하이드록시-2-메틸페놀)부탄, 1,1-비스-(2-메틸-4-하이드록시-5-t-부틸페놀)부탄, 2,2'-이소부틸렌-비스(4,6-다이메틸페놀), 2,6-다이-(3-t-부틸-5-메틸-2-하이드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스-(5-t-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스-(5-t-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)-3-도데실-머캅토부탄, 에틸렌글리콜-비스-(3,3-비스-(3'-t-부틸-4'-하이드록시페닐)-부티레이트)-다이-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)-다이사이클로펜타디엔 및 다이-(2-(3'-t-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸벤질)-6-t-부틸-4-메틸페닐)테레프탈레이트. 상업적으로 입수 가능한 알킬렌-비스페놀에는 캄투라에 의해 제조된 로위녹스 22M46, 로위녹스 WSP, 로위녹스 44B25, 노가드 536, 노가화이트(Naugawhite)(상표명) 및 로위녹스 22IB46이 포함된다.
- [0115] (v) 벤질 화합물, 예컨대 1,3,5-트리스-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트라이메틸벤젠, 비스-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질)설파이드, 이소옥틸 3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질-머캅토-아세테이트, 비스-(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질)다이티올-테레프탈레이트, 1,3,5-트리스-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스-(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스-(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 다이옥타데실-3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질-포스포네이트, 모노에틸 3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트의 칼슘 염, 및 1,3,5-트리스-(3,5-다이사이클로헥실-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트. 상업적으로 입수 가능한 벤질 화합물에는 캄투라에 의해 제조된 아녹스(Anox)(상표명) IC-14, 아녹스 330 및 로위녹스 1790이 포함된다.
- [0116] (vi) 아실아미노페놀, 예컨대 4-하이드록시라우르산 아닐리드, 4-하이드록시-스테아르산 아닐리드, 2,4-비스-옥틸머캅토-6-(3,5-t-부틸-4-하이드록시아닐리노)-s-트리아진 및 옥틸-N-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)-카바메이트.
- [0117] (vii) β -(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페놀)-프로피온산과 일가 또는 다가 알코올, 예컨대 메탄올, 다이에틸렌글리콜, 옥타데칸올, 트라이에틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 펜타에리트리톨, 네오펜틸글리콜, 트리스-하이드록시에틸 이소시아누레이트, 티오다이에틸렌글리콜 및 다이-하이드록시에틸 옥살산 다이아미드와의 에스테르. 이러한 페놀은 또한 테트라키스[메틸렌{3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시신나메이트}]메탄올을 포함한다. 상업적으로 입수 가능한 에스테르에는 캄투라에 의해 제조된 아녹스 20, 아녹스 1315, 로위녹스 GP45, 노갈루베(Naugalube) 38, 노갈루베 531, 아녹스 PP18, 노가드(Naugard) PS48 및 노가드 XL-1이 포함된다.
- [0118] (viii) β -(5-t-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)-프로피온산과 일가 또는 다가 알코올, 예컨대 메탄올, 다이에틸렌글리콜, 옥타데칸올, 트라이에틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 펜타에리트리톨, 네오펜틸글리콜, 트리스-하이드록

시에틸 이소시아누레이트, 티오다이에틸렌글리콜 및 다이하이드록시에틸 옥살산 다이아미드와의 티오 에스테르. 상업적으로 입수 가능한 티오 에스테르에는 캄투라에 의해 제조된 노갈루베(상표명) 15 및 아녹스 70이 포함된다.

[0119] (ix) β -(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페놀)-프로피온산의 아미드, 예컨대 N,N'-다이-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)-헥사메틸렌-다이아민, N,N'-다이-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)트라이메틸렌다이아민, N,N'-다이(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)-하이드라진, N,N'-헥사메틸렌 비스[3-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온아미드 및 1,2-비스(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시하이드로신나모일)-하이드라진. 상업적으로 입수 가능한 아미드에는 캄투라에 의해 제조된 로위녹스 HD98 및 로위녹스 MD24가 포함된다.

[0120] (x) 다른 페놀계 산화방지제는 하기 페놀을 포함한다. 중합체 페놀, 예컨대 로위녹스 CPL(캄투라)로서 상업적으로 입수 가능한 4-메틸페놀과 다이사이클로펜타디엔 및 이소부틸렌의 반응 생성물. 알킬리텐-폴리-페놀, 예컨대 1,3-트리스(3-메틸-4-하이드록시-5-t-부틸-페닐)-부탄(로위녹스 CA22; 캄투라). 티올 페놀, 예컨대 2,6-다이-t-부틸-4-(4,6-비스(옥틸티오)-1,3,5-트리아자진-2-일아미노)페놀(이르가녹스(Irganox)(상표명) 565; 시바(Ciba)), 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레솔(이르가녹스 1520; 시바); 4,6-비스(도데실티오메틸)-o-크레솔(이르가녹스 1726; 시바). 하이드록실 아민, 예컨대 비스(옥타데실)하이드록실아민(이르가스타브(Irgastab)(상표명) FS 042; 시바). 에스테르 페놀로는 비스[3,3-비스(4-하이드록시-3-t-부틸 페닐)부타노산]글리콜 에스테르(호스타녹스(Hostanox)(상표명) 03; 클라리언트 케미칼즈(Clariant Chemicals)). 또 다른 페놀로는 2-[1-(2-하이드록시-3,5-다이-t-펜틸페닐)에틸]-4,6-다이-t-펜틸페닐 아크릴레이트(수미라이저(Sumilizer) GS; 스미토모 케미칼(Sumitomo Chemical))가 포함된다.

[0121] 하나의 실시양태에서, 안정화 조성물은 테트라키스메틸렌 (3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트)메탄(아녹스 20), 1,3,5-트리스-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질) 이소시아누레이트(아녹스 IC-14), 1,3,5-트리스-(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질)-1,3,5-트리아자진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온(로위녹스 1790), 옥틸-3-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트(아녹스 PP18), 비스(옥타데실)하이드록실아민(이르가스타브 FS 042), 1,3,5-트라이메틸-2,4,6-트리스(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠(아녹스 330), 2,6-비스(α -메틸벤질)-4-메틸페놀(노갈루베 431), 3,5-비스(1,1-다이메틸에틸)-4-하이드록시-벤젠프로파노산(아녹스 1315), 2,6-다이-t-부틸-4-에틸-페놀(BHEB) 및 이의 혼합물, 및 본원에서 정의된 액체 포스파이트 조성물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나의 페놀계 화합물을 포함한다.

[0122] 포스파이트 조성물 및/또는 생성된 안정화된 중합체 조성물은 또한 예컨대 하기와 같은 하나 이상의 UV 흡수제 및/또는 광 안정화제를 선택적으로 포함한다.

[0123] (i) 2-(2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 예컨대 5'-메틸-, 3',5'-다이-t-부틸-, 3',5'-다이-t-아밀-, 5'-t-부틸-, 5'-t-아밀-, 5'(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-, 5-클로로-3',5'-다이-t-부틸-, 5-클로로-3'-t-부틸-5'-메틸-, 3'-s-부틸-5'-t-부틸-, 4'-옥톡시, 3',5'-다이-t-아밀-3',5'-비스-(α , α -다이메틸벤질)-유도체. 상업적으로 입수 가능한 2-(2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸에는 캄투라에 의해 제조된 로위라이트(Lowilite)(상표명) 26, 로위라이트 27, 로위라이트 28, 로위라이트 29, 로위라이트 35, 로위라이트 55 및 로위라이트 234가 포함된다.

[0124] (ii) 2-하이드록시-벤조페논, 예컨대 4-하이드록시-, 4-메톡시-, 4-옥톡시-, 4-데실옥시-, 4-도데실옥시-, 4-벤질옥시-, 2,4-다이하이드록시-, 4,2',4'-트라이하이드록시- 및 2'-하이드록시-4,4'-다이메톡시-유도체. 2-하이드록시-벤조페논의 예로는 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-에톡시벤조페논, 2,4-다이하이드록시벤조페논 및 2-하이드록시-4-프로폭시벤조페논이 포함된다. 상업적으로 입수 가능한 2-(2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸에는 캄투라에 의해 제조된 로위라이트 20, 로위라이트 22, 로위라이트 20S 및 로위라이트 24가 포함된다.

[0125] (iii) 치환된 및 미치환 벤조산의 에스테르, 예컨대 페닐 살리실레이트, 4-t-부틸페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 다이벤조일레소르시놀, 비스-(4-t-부틸벤조일)-레소르시놀, 벤조일레소르시놀, 2,4-다이-t-부틸-페닐-3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤조에이트 및 헥사데실-3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤조에이트.

[0126] (iv) UV 흡수제 및 광 안정화제는 또한 아크릴레이트, 예컨대 α -시아노- β , β -다이페닐아크릴산-에틸 에스테르 또는 이소옥틸 에스테르, α -카보메톡시-신남산 메틸 에스테르, α -시아노- β -메틸-p-메톡시-신남산 메틸 에스테르 또는 부틸 에스테르, α -카보메톡시-p-메톡시-신남산 메틸 에스테르 및 N-(β -카보메톡시- β -시아노-비

닐)-2-메틸-인돌린을 포함할 수 있다.

- [0127] (v) 니켈 화합물은 또한 적합한 UV 흡수제 및 광 안정화제이다. 니켈 화합물의 예로는 2,2'-티오-비스(4-(1,1,1,3-테트라메틸부틸)-페놀)의 니켈 착체, 예컨대 1:1 또는 1:2 착체, 임의로 n-부틸아민, 트라이에탄올아민 또는 N-사이클로헥실-다이에탄올아민, 니켈 다이부틸다이티오카바메이트, 4-하이드록시-3,5-다이-t-부틸벤질 포스폰산의 니켈 염 및 모노알킬 에스테르, 예컨대 메틸, 에틸의 에스테르, 또는 부틸 에스테르, 케톡심의 니켈 착체, 예컨대 2-하이드록시-4-메틸-페닐 운데실 케톡심의 착체, 추가의 리간드를 포함한 1-페닐-4-라우로일-5-하이드록시-피라졸의 착체가 포함된다. 상업적으로 입수 가능한 니켈 화합물에는 캄투라에 의해 제조된 로워라이트 Q84(2,2'-티오비스(4-t-옥틸-페놀라토))-N-부틸아민-니켈(11)이 포함된다.
- [0128] (vi) 입체장애 아민은 UV 흡수제 및 광 안정화제로서 사용될 수 있다. 입체장애 아민, 예컨대 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)-세바케이트, 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘)-세바케이트, n-부틸-3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질 말론산 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘)에스테르, 1-하이드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시-피페리딘과 숙신산의 축합 생성물, N,N'-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)-헥사메틸렌디아민과 4-t-옥틸아미노-2,6-다이클로로-1,3,5-s-트리아진의 축합 생성물, 트리스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)-니트릴로아세테이트, 테트라키스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-1,2,3,4-부탄-테트라-카본산, 1,1'(1,2-에탄디일)-비스-(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논). 이러한 아민에는 장애 아민으로부터 유도된 하이드록실아민, 예컨대 다이(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-벤즈옥시피페리딘; 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시하이드로신나모일옥시)-피페리딘; 및 N-(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-엡실론카프로락탐이 포함된다. 상업적으로 입수 가능한 장애 아민에는 캄투라에 의해 제조된 로워라이트 19, 로워라이트 62, 로워라이트 77, 로워라이트 92 및 로워라이트 94가 포함된다.
- [0129] (vii) 옥살산 다이아미드, 예컨대 4,4'-다이-옥틸옥시-옥사닐리드, 2,2'-다이옥틸옥시-5,5'-다이-t-부틸옥사닐리드, 2,2'-다이-도데실옥시-5,5'-다이-t-부틸-옥사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸-옥사닐리드, N,N'-비스(3-다이메틸아미노프로필)-옥살아미드, 2-에톡시-5-t-부틸-2'-에틸옥사닐리드 및 그것과 2-에톡시-2'-에틸-5,4-다이-t-부틸옥사닐리드와의 혼합물 및 o- 및 p-메톡시- 뿐만 아니라 o- 및 p-에톡시-이치환된 옥사닐리드의 혼합물.
- [0130] 본 발명의 중합체 수지 및 포스파이트 조성물은 또한 예컨대 하기의 것들 중 하나 이상을 포함하는 하나 이상의 추가 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0131] (i) 금속 비활성화제, 예컨대 N,N'-다이페닐옥살산 다이아민, N-살리실랄-N'-살리실로일히드라진, N,N'-비스-살리실로일히드라진, N,N'-비스-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드로페닐프로피오닐)-2-히드라진, 살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 및 비스-벤질리덴-옥살산 다이하이드라지드.
- [0132] (ii) 추가 이차 산화방지제, 예컨대 포스파이트 및/또는 포스포나이트, 예컨대 트라이페닐 포스파이트, 다이페닐알킬 포스파이트, 페닐다이알킬 포스파이트, 트리스(노닐-페닐)포스파이트, 트라이라우릴 포스파이트, 트라이옥타데실 포스파이트, 다이스테아릴 펜타에리트리톨 다이포스파이트, 트리스(2,4-다이-t-부틸페닐)포스파이트, 다이이소데실 펜타에리트리톨 다이포스파이트, 비스(2,4-다이-t-부틸페닐)펜타에리트리톨 다이포스파이트 트라이스테아릴 소르비톨 트라이포스파이트, 비스(2,4-다이큐밀페닐)펜타에리트리톨 다이포스파이트 및 테트라키스(2,4-다이-t-부틸페닐)4,4'-바이페닐렌 다이포스포나이트. 상업적으로 입수 가능한 이차 산화방지제에는 캄투라에 의해 제조된 노갈루베 TPP, 알카녹스(Alkanox)(상표명) 240, 울트라녹스(Ultranox)(상표명) 626, 노가드 P, 웨스톤(Weston)(상표명) 399, 웨스톤 TNPP, 웨스톤 430, 웨스톤 618F, 웨스톤 619F, 웨스톤 DPDP, 웨스톤 DPP, 웨스톤 PDDP, 웨스톤 PTP, 웨스톤 TDP, 웨스톤 TLP, 웨스톤 TPP 및 웨스톤 TLTP(트라이라우릴 트라이티오 포스파이트); 도버 케미칼(Dover Chemical)에 의해 제조된 도버포스(Doverphos)(상표명) 4, 도버포스 4-HR, 도버포스 4-HR Plus, 도버포스 HiPure 4 및 도버포스 S-9228; 및 클라리언트 케미칼즈에 의해 제조된 호스타녹스(Hostanox) PEPQ가 포함된다.
- [0133] (iii) 과산화물 스캐빈저, 예컨대 베타-티오다이프로피온산의 에스테르, 예컨대 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트라이데실 에스테르, 머캅토벤즈이미다졸 또는 2-머캅토벤즈이미다졸의 아연 염, 아연-다이부틸다이티오카바메이트, 다이옥타데실다이설파이드, 및 펜타에리트로테트라키스-(β-도데실메라캅토)-프로피오네이트.
- [0134] (iv) 폴리아미드 안정화제, 예컨대 요오드화물 및/또는 인 화합물과 조합된 구리 염 및 이가 망간의 염도 또한 중합체 수지 및/또는 포스파이트 조성물에 포함될 수 있다.
- [0135] (v) 기본 공-안정화제, 예컨대 멜라민, 폴리비닐피롤리돈, 다이시안다이아미드, 트라이알릴 시아누레이드, 우레

아 유도체, 하이드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 하이드로탈사이트, 고급 지방산의 알칼리 금속 염 및 알칼리 토금속 염, 예컨대 Ca 스테아레이트, 칼슘 스테아로일 락테이트, 칼슘 락테이트, Zn 스테아레이트, Zn 옥토에이트, Mg 스테아레이트, 예컨대 Na 리시놀레에이트 및 K 팔미테이트, 안티몬 피로카테콜레이트 및 아연 피로카테콜레이트. 상업적으로 입수 가능한 공-안정화제에는 캄투라에 의해 제조된 마크(Mark)(상표명) 6045, 마크 6045ACM, 마크 6055, 마크 6055ACM, 마크 6087ACM, 마크 6102, 마크 CE 345, 마크 CE 350 및 마크 CE 387; 및 키수마 케미칼즈(Kisuma Chemicals)에 의해 제조된 DHT-4A(상표명)이 포함된다.

[0136] (vi) 친핵제 및 청명화제, 예컨대 4-t-부틸벤조산, 아디프산, 다이페닐아세트산, 소르비톨 및 이의 유도체, 소듐 벤조에이트 및 벤조산의 금속 염.

[0137] (vii) 아미녹시 프로파노에이트 유도체, 예컨대 메틸-3-(N,N-다이벤질아미녹시)프로파노에이트; 에틸-3-(N,N-다이벤질아미녹시)프로파노에이트; 1,6-헥사메틸렌-비스(3-(N,N-다이벤질아미녹시)프로파노에이트); 메틸-(2-(메틸)-3-(N,N-다이벤질아미녹시)프로파노에이트); 옥타데실-3-(N,N-다이벤질아미녹시)프로파노산; 테트라키스 (N,N-다이벤질아미녹시)에틸 카보닐 옥시메틸)메탄; 옥타데실-3-(N,N-다이에틸아미녹시)프로파노산; 3-(N,N-다이벤질아미녹시)프로파노산 칼륨 염; 및 1,6-헥사메틸렌 비스(3-(N-알릴-N-도데실 아미녹시)프로파노에이트).

[0138] (viii) 다른 첨가제, 예컨대 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 광학 발광제(optical brightener), 내화제, 대전방지제, 발포제(blowing agent) 및 티오시너지스트, 예컨대 다이라우릴티오다이프로피오네이트 또는 다이스테아릴티오다이프로피오네이트.

[0139] 선택적으로, 중합체 또는 중합체 수지는 5 내지 50 중량%, 예컨대 10 내지 40 중량% 또는 15 내지 30 중량% 충전제 및 보강제, 예컨대 탄산 칼슘, 실리카이트, 유리 섬유, 아스베스토스(asbestos), 활석, 카올린, 운모, 황산 바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙 및 흑연을 포함할 수 있다.

[0140] 또한, 본 발명은 안정화된 중합체에 관한 것이되, 여기서 한 성분은 본 발명의 액체 포스파이트 조성물을 포함하고, 다른 성분은 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드 등과 같은 중합체, 또는 중합체 수지를 포함한다.

[0141] 이러한 액체 포스파이트 조성물에 의해 안정화된 중합체는 당해 기술분야에 공지되어 있는 임의의 중합체, 예컨대 폴리올레핀 동중중합체 또는 공중합체, 열가소성 물질, 고무, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 폴리설포네이트, 폴리아미드, 폴리페닐렌 에테르, 스티렌계 중합체 및 공중합체, 폴리카보네이트, 아크릴계 중합체, 폴리아미드, 폴리아세탈 및 할라이드-함유 중합체 및 생체분해 가능한 중합체일 수 있다. 상이한 중합체들의 혼합물, 예컨대 폴리페닐렌 에테르/스티렌계 수지 블렌드, 폴리비닐 클로라이드/ABS 또는 다른 충격 개질된 중합체, 예컨대 ABS를 함유하는 메타크릴로니트릴 및 알파-메틸스티렌, 및 폴리에스테르/ABS 또는 폴리카보네이트/ABS 및 폴리에스테르 + 일부 다른 충격 개질제가 또한 사용될 수 있다. 이러한 중합체는 상업적으로 입수 가능하거나 또는 당해 기술분야에 잘 알려져 있는 수단에 의해 제조될 수 있다. 그러나, 본 발명의 안정화제 조성물은 열가소성 중합체가 자주 가공 및/또는 사용되는 극한 온도로 인해 특히 열가소성 중합체, 예컨대 폴리올레핀, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리페닐렌 에테르 및 스티렌계 중합체에 유용하다.

[0142] 본 발명의 액체 포스파이트 조성물과 조합하여 사용된 중합체는, 지글러-나타, 단일 부위, 메탈로센 또는 필립스형(Phillips-type) 촉매를 포함하는 다양한 촉매를 사용하는, 용액, 고압, 슬러리 및 기체 상을 포함하는 다양한 중합화 공정들을 사용하여 제조된다. 액체 포스파이트 조성물에 유용한 비제한적 중합체로는 에틸렌계 중합체, 예컨대 선형 저밀도 폴리에틸렌, 엘라스토머, 플라스틱머(plastomer), 고밀도 폴리에틸렌, 실질적 선형의 장쇄 분지형 중합체 및 저밀도 폴리에틸렌; 및 프로필렌계 중합체, 예컨대 폴리프로필렌 중합체, 이질테면 어택틱(atactic), 이소택틱(isotactic) 및 신디오택틱(syndiotactic) 폴리프로필렌 중합체, 및 프로필렌 공중합체, 예컨대 프로필렌 랜덤, 블록 또는 충격 공중합체가 포함된다.

[0143] 중합체, 전형적으로 에틸렌계 중합체는, 0.86 g/cc 내지 0.97 g/cc, 바람직하게는 0.88 g/cc 내지 0.965 g/cc, 더욱 바람직하게는 0.900 g/cc 내지 0.96 g/cc, 더욱더 바람직하게는 0.905 g/cc 내지 0.95 g/cc, 더욱더 바람직하게는 0.910 g/cc 내지 0.940 g/cc, 가장 바람직하게는 0.915 g/cc 초과, 바람직하게는 0.920 g/cc 초과, 가장 바람직하게는 0.925 g/cc 초과, 밀도를 갖는다. 본 발명의 공정에 의해 제조된 중합체는 전형적으로 1.5 초과 약 15, 특히 2 초과 약 10, 더욱 바람직하게는 약 2.2 초과 약 8 미만, 더욱 바람직하게는 약 2.2 내지 5 미만, 가장 바람직하게는 2.5 내지 4의 분자량 분포, 중량 평균 분자량 대 수 평균 분자량(Mw/Mn)을 갖는다. Mw/Mn의 비율은 당해 분야에 잘 공지된 겔 투과 크로마토그래피 기술들에 의해 측정될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 본 발명의 중합체는, ASTM-D-1238-E에 의해 측정되는 경우, 0.01 dg/분 내지 1000 dg/분, 더욱 바람직하게는 약 0.01 dg/분 내지 약 100 dg/분, 더욱더 바람직하게는 약 0.1 dg/분 내지 약 50 dg/분, 가장 바람직하

게는 약 0.1 dg/분 내지 약 10 dg/분의 용융 지수(MI) 또는 (I2)를 갖는다. 하나의 실시양태에서, 본 발명의 중합체는, 10 내지 25 미만, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 25 미만의 용융 지수 비율(I21/I2)(I21은 ASTM-D-1238-F에 의해 측정됨)을 갖는다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 중합체는, 바람직하게는 25 초과, 더욱 바람직하게는 30 초과, 더욱더 바람직하게는 40 초과, 더욱더 바람직하게는 50 초과, 가장 바람직하게는 65 초과, 용융 지수 비율(I21/I2)(I21은 ASTM-D-1238-F에 의해 측정됨)을 갖는다.

[0144] 본 발명의 액체 포스파이트 조성물과 함께 사용되는 중합체는 필름, 시트 및 섬유 압출 및 공압출, 및 취입 몰딩, 주입 몰딩 및 회전 몰딩과 같은 성형 작업에 유용하다. 필름에는 식품-접촉 및 비-식품-접촉 용도에서 수축 필름, 클링(cling) 필름, 연신 필름, 밀봉 필름, 배향 필름, 스낵 포장, 고중량 백, 문구 색, 베이킹 또는 냉동 식품 포장, 의료 포장, 산업 라이너, 멤브레인 등으로서 유용한 공압출 또는 라미네이션에 의해 성형된 취입 또는 캐스팅 필름이 포함된다. 섬유는 필터, 기저귀 패브릭, 의료 가운, 지오택스타일(geotextile) 등을 제조하기 위해 직조 또는 부직 형태로 사용하기 위한 용융 스피닝, 용액 스피닝 및 용융 취입 섬유 작업을 포함한다. 압출된 제품은 의료 튜브, 와이어 및 케이블 코팅, 지오멤브레인(geomembrane) 및 폰드 라이너(pond liner)를 포함한다. 몰딩된 제품은 병, 탱크, 대형 공동 제품, 견고한 식품 컨테이너 및 완구 등의 형태의 단층 및 다층 구조물들을 포함한다. 이와 더불어, 액체 포스파이트 조성물은 다양한 고무계 생성물, 예컨대 타이어, 장벽 등에 사용된다.

[0145] 하나의 실시양태에서, 액체 포스파이트 조성물은 음료수, 식품 및 기타 인간 소비재와 접촉하는데 사용되는 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌에 사용하기 적합하고/하거나 이에 대해 승인되어 있다.

[0146] 모노올레핀과 다이올레핀의 중합체, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부텐-1, 폴리메틸펜텐-1, 폴리이소프렌, 또는 폴리부타디엔 뿐만 아니라, 사이클로올레핀의 중합체, 예컨대 사이클로펜텐 또는 노르보르넨, 폴리에틸렌(이것은 임의로 교차결합될 수 있다), 예컨대 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)이 사용될 수 있다. 이들 중합체의 혼합물, 예를 들어 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌의 혼합물, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합물(예를 들면 PP/HDPE PP/LDPE 및 상이한 유형의 폴리에틸렌의 혼합물(예를 들면 LDPE/HDPE)이 또한 사용될 수 있다. 또한, 모노올레핀 및 다이올레핀의 상호간의 또는 다른 비닐 단량체와의 공중합체, 예컨대 예를 들면 에틸렌/프로필렌, LLDPE와 그것의 LDPE와의 혼합물, 프로필렌/부텐-1, 에틸렌/헥센, 에틸렌/에틸펜텐, 에틸렌/헵텐, 에틸렌/옥텐, 프로필렌/이소부틸렌, 에틸렌/부텐-1, 프로필렌/부타디엔, 이소부틸렌, 이소프렌, 에틸렌/알킬 아크릴레이트, 에틸렌/알킬 메타크릴레이트, 에틸렌/비닐아세테이트(EVA) 또는 에틸렌/아크릴산 공중합체(EAA) 및 그것들의 염 (이성질체) 및 에틸렌과 프로필렌 및 디엔, 예컨대 헥사디엔, 다이사이클로펜타디엔 또는 에틸렌-노르보르넨과의 삼원공중합체; 뿐만 아니라 그러한 공중합체의 혼합물과 그것들의 앞서 언급된 중합체와의 혼합물, 예컨대 폴리프로필렌/에틸렌 프로필렌-공중합체, LDPE/EVA, LDPE/EAA, LLDPE/EVA 및 LLDPE/EAA가 유용하다.

[0147] 올레핀 중합체는 예를 들면 지글러-나타 촉매의 존재 하에 임의로 지지체, 예컨대 MgCl₂, 크롬 20 염 및 그것의 착체, 실리카, 실리카-알루미나 등과 같은 지지체 상에서 올레핀을 중합반응시킴으로써 제조될 수 있다. 올레핀 중합체는 또한 크로뮴 촉매 또는 단일 부위 촉매, 예컨대 메탈로센 촉매, 예컨대 Ti 및 Zr과 같은 금속의 사이클로펜타디엔 착체를 활용하여 제조될 수 있다. 당해 기술분야에 숙련된 사람이라면 쉽게 인지하게 되는 것과 같이, 본원에서 사용된 폴리에틸렌 중합체, 예컨대 LLDPE는 다양한 공단량체, 예컨대 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 공단량체를 함유할 수 있다.

[0148] 중합체는 또한 스티렌계 중합체, 예컨대 폴리스티렌, 폴리(p-메틸스티렌), 5 폴리-(α-메틸스티렌), 스티렌 또는 α-메틸스티렌과 디엔 또는 아크릴계 유도체와의 공중합체, 예컨대 스티렌/부타디엔(SBR), 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/알킬 메타크릴레이트, 스티렌/말레산 무수물, 스티렌/말레이미드, 스티렌/부타디엔/에틸 아크릴레이트, 스티렌/아크릴로니트릴/메틸아크릴레이트, 스티렌 공중합체와 다른 중합체, 예컨대 폴리아크릴레이트로부터의 고충격 강도 스티렌 공중합체의 혼합물, 디엔 중합체 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원공중합체; 및 스티렌의 블록 공중합체, 예컨대 스티렌/부타디엔/스티렌(SBS), 스티렌/이소프렌/스티렌(SIS), 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 또는 스티렌/에틸렌/프로필렌 스티렌을 포함할 수 있다.

[0149] 스티렌계 중합체는 추가로 또는 다르게는 스티렌 또는 α-메틸스티렌의 그래프트 공중합체, 예컨대 폴리부타디엔 상의 스티렌, 폴리부타디엔-스티렌 또는 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 상의 스티렌; 폴리부타디엔 상의 스티렌과 아크릴로니트릴 (또는 메타크릴로니트릴) 또는 그것의 공중합체; 폴리부타디엔 상의 스티렌과 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트, 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 알킬 아크릴레이트

또는 메타크릴레이트, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 아크릴레이트/부타디엔 공중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 뿐만 아니라 그것들과 앞서 언급된 스티렌계 공중합체와의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0150] 적합한 고무는 천연 고무 및 합성 고무 모두, 및 이들의 조합물을 포함한다. 합성 고무는 열가소성 고무, 에틸렌/알파-올레핀/비공액결합된 폴리엔(EPDM) 고무, 에틸렌/알파-올레핀(EPR) 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴계 고무, 니트릴 고무, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리클로로프렌, 아크릴로니트릴/부타디엔(NBR) 고무, 폴리클로로프렌 고무, 폴리부타디엔 고무, 이소부틸렌-이소프렌 공중합체 등을 포함하지만 이에 국한되지 않는다. 열가소성 고무는 SIS, 용액 및 에멀션 SBS 등을 포함한다.

[0151] 니트릴 중합체는 또한 본 발명의 중합체 조성물에 유용하다. 이들 중합체에는 아크릴로니트릴과 그것의 유사체의 동중중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리메타크릴로니트릴, 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴/부타디엔 중합체, 아크릴로니트릴/알킬 아크릴레이트 중합체, 아크릴로니트릴/알킬 메타크릴레이트/부타디엔 중합체, 및 스티렌과 관련하여 앞서 언급된 것과 같은 다양한 ABS 조성물이 있다.

[0152] 아크릴산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 메타크릴산 및 에타크릴산 및 그것들의 에스테르에 기초한 중합체가 또한 사용될 수 있다. 그러한 중합체로는 폴리메틸메타크릴레이트, 및 ABS-형 그라프트 공중합체가 있으며, 여기서 모든 또는 일부의 아크릴로니트릴-계 단량체가 아크릴산 에스테르 또는 아크릴산 아미드에 의해 대체되었다. 다른 아크릴계 단량체, 예컨대 아크롤레인, 메타크롤레인, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드를 포함하는 중합체들도 또한 사용될 수 있다.

[0153] 할로젠-함유 중합체는 또한 본 발명의 포스파이트 혼합물로 안정화될 수 있다. 이에 는 수지, 예컨대 폴리클로로프렌, 에피클로로히드린 동중- 및 공중합체, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 브로마이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 염소화된 폴리에틸렌, 염소화된 폴리프로필렌, 플루오르화된 폴리비닐리덴, 브롬화된 폴리에틸렌, 염소화된 고무, 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체, 비닐 클로라이드-에틸렌 공중합체, 비닐 클로라이드-프로필렌 공중합체, 비닐 클로라이드-스티렌 공중합체, 비닐 클로라이드-이소부틸렌 공중합체, 비닐 클로라이드-비닐리덴 클로라이드 공중합체, 비닐 클로라이드-스티렌-말레산 무수물 삼원공중합체, 비닐 클로라이드-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 비닐 클로라이드-부타디엔 공중합체, 비닐 클로라이드 이소프렌 공중합체, 비닐 클로라이드-염소화된 프로필렌 공중합체, 비닐 클로라이드-비닐리덴 클로라이드-비닐 아세테이트 삼원공중합체, 비닐 클로라이드-아크릴산 에스테르 공중합체, 비닐 클로라이드-메타크릴산 에스테르 공중합체, 비닐클로라이드-아크릴로니트릴 공중합체 및 내부적으로 가소된 폴리비닐 클로라이드가 포함된다.

[0154] 다른 유용한 중합체로는 사이클릭 에테르의 동중중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 그것과 비스-글리시딜 에테르와의 공중합체; 폴리아세탈, 예컨대 폴리옥시메틸렌 및 공단량체로서 에틸렌 옥사이드를 함유한 그런 폴리옥시메틸렌; 열가소성 폴리우레탄으로 변형된 폴리아세탈, 아크릴레이트 또는 ABS를 함유하는 메타크릴로니트릴; 폴리페닐렌 옥사이드 및 설라이드, 및 폴리스티렌 또는 폴리아미드와의 폴리페닐렌 옥사이드의 혼합물; 폴리카보네이트 및 폴리에스테르-카보네이트; 폴리술폰, 폴리에테르술폰 및 폴리에테르케톤; 및 다이카르복실산 및 디올로부터 유도된 및/또는 하이드록시카르복실산 또는 상응하는 락톤으로부터 유도된 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-다이메틸롤-사이클로헥산 테레프탈레이트, 폴리-2-(2,2,4(4-하이드록시페닐)-프로판)테레프탈레이트 및 폴리하이드록시벤조에이트와 그것뿐만 아니라 하이드록실 말단 기를 가지는 폴리에테르로부터 유도된 블록 코폴리에테르 에스테르가 있다.

[0155] 비스아민 및 다이카르복실산으로부터 및/또는 아미노카르복실산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 및 코폴리아미드, 예컨대 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 6/10, 6/9, 6/12 및 4/6, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, m-크실렌 비스아민 및 아디프산의 축합에 의해 얻어진 방향족 폴리아미드; 헥사메틸렌 비스아민 및 이소프탈산 또는/및 테레프탈산 및 임의로 안정화제로서의 탄성체로부터 제조된 폴리아미드, 예컨대 폴리-2,4,4-트라이메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌 이소프탈아미드가 유용할 수 있다. 또한, 전술한 폴리아미드와 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머(ionomer) 또는 화학적으로 결합된 또는 그라프트된 탄성체와의 공중합체; 또는 폴리에테르, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜과의 공중합체, 및 EPDM 또는 ABS로 변형된 폴리아미드 또는 코폴리아미드가 사용될 수 있다.

[0156] 다른 실시양태에서, 중합체는 생체분해 가능한 중합체 또는 부패 가능한 중합체를 포함한다. 생체분해 가능한 중합체는 분해가 자연발생 미생물, 예컨대 박테리아, 진균 및 조류의 활동으로부터 초래되는 것들이다. 부패 가능한 중합체는 부패 도중 생물학적 과정에 의해 분해되어 CO₂, 물, 무기 화합물 및 생체덩어리를 다른 부패 가

능한 물질과 일정한 비율로 생성시킨다. 전형적으로, 생체분해 가능한 또는 부패 가능한 중합체는 식물 공급원 (plant source)으로부터 유래되며 합성 생성된다. 생체분해 가능한 또는 부패 가능한 중합체의 예로는 폴리(글리콜산)(PGA), 폴리(락트산)(PLA) 및 이의 공중합체들이 포함된다. 생체분해 가능한 또는 부패 가능한 중합체는 또한 식물의 전분과 통상의 석유계 중합체의 블렌드로부터 유도될 수 있다. 예를 들면, 생체분해 가능한 중합체는 폴리올레핀과 블렌딩될 수 있다.

[0157] 폴리올레핀, 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 폴리페닐렌 에테르 및 스티렌계 수지, 및 그것들의 혼합물이 보다 바람직하며, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리페닐렌 에테르 동중중합체 및 공중합체, 폴리스티렌, 고충격 폴리스티렌, 폴리카보네이트 및 ABS-형 그라프트 공중합체 및 그것들의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0158] 하나의 실시양태에서, 액체 포스파이트 조성물이 첨가되어서 천연 및 합성 왁스, 예컨대 n-파라핀 왁스, 클로로 파라핀, α-올레핀 왁스, 미세결정 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 아마이드 왁스 및 피셔-트롭쉬(Fisher-Tropsch) 왁스를 안정화시킨다. 이들 왁스는 양초를 제조하는데 적합할 수 있다.

[0159] 본 발명의 안정화제는 그것으로부터 성형된 제품의 제조 전에 어떠한 편리한 단계에서, 종래의 기법에 의해 수지 안에 쉽게 혼입될 수 있다. 예를 들면, 안정화제는 건조 분말 형태의 수지와 혼합되거나, 또는 안정화제의 현탁액 또는 에멀션은 중합체의 용액, 현탁액, 또는 에멀션과 혼합될 수 있다. 본 발명의 안정화된 조성물은 임의로 또한 약 0.001 내지 약 5 중량%, 예컨대 약 0.0025 내지 약 2 중량%, 및 특히 약 0.05 내지 약 0.25 중량%의 다양한 종래의 첨가제, 예컨대 앞에서 설명된 것들, 또는 그것의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0160] 본 발명의 안정화제는 유익하게도, 비록 중합체 수지가 많은 압출을 겪게 될 수 있을지라도, 용융 지수 및/또는 색의 변화에 대해 고온 처리시에 특히 중합체 수지 조성물의 안정화를 보조할 수 있다. 본 발명의 안정화제는 쉽게 종래 기법에 의해, 그것으로부터 성형된 제품의 제조 전에 어떠한 편리한 단계에서 수지 조성물에 혼입될 수 있다. 예를 들어 안정화제는 건조 분말 형태로 수지와 혼합되거나, 또는 안정화제의 현탁액 또는 에멀션은 중합체의 용액, 현탁액 또는 에멀션과 혼합될 수 있다.

[0161] 본 발명의 조성물은 제형에서 원하는 어떠한 추가의 물질과 성분들을 친밀하게 혼합하는 것을 포함하는 것과 같은 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 적당한 과정은 용액 혼합과 용융물 혼합을 포함한다. 상업적인 중합체 처리 설비에서 용융물 혼합 장비의 활용성 때문에, 용융물 처리 과정은 일반적으로 바람직하다. 그러한 용융물 화합 방법에 사용된 장비의 실례는 공-회전 및 역-회전 압출기, 단일 스크루 압출기, 디스크-팩 프로세서 및 다양한 다른 유형의 압출 장비를 포함한다. 어떤 경우에는 화합된 물질이 다이(die)에 있는 작은 유출 구멍을 통해 압출기에 존재하고, 그 결과 형성된 용융된 수지 가닥은 수조를 통해 가닥을 통과시킴으로써 냉각된다. 냉각된 가닥은 포장 및 추후의 조작을 위해 작은 펠릿으로 잘라진다.

[0162] 모든 성분은 초기에 처리 시스템에 첨가될 수 있거나, 또는 그밖에 특정 첨가제들이 상호 간에 미리 화합되거나 일부의 중합체 수지와 혼합되어 안정화제 농축물이 만들어진다. 더욱이, 때로는 적어도 하나의 통풍 부분을 사용함으로써 용융물의 통풍(대기로 또는 진공으로)을 허용하는 것이 유익하다. 당해 기술분야에 통상적인 지식을 가진 사람이라면 혼합 시간 및 온도, 뿐만 아니라 성분 첨가 위치 및 순서를 추가의 과도한 실험이 없어도 조절할 수 있을 것이다.

[0163] 본 발명의 안정화제가 종래의 기법에 의해 성형된 제품으로 제조되기 전에 중합체 수지 안에 편리하게 혼입될 수 있는 한편, 또한 마감된 제품에 국소적인 적용에 의해 즉석으로 안정화제를 적용하는 것도 가능하다. 제품은 본 발명의 안정화제 화합물과 수지를 포함할 수 있고, 예컨대 헤드 램프 커버, 지붕 판, 전화기 커버, 항공기 내부, 빌딩 내부, 컴퓨터 및 사무용 기기 하우징, 자동차 부품, 및 가전제품으로 제조될 수 있다. 물품은 압출, 사출 성형, 회전 성형, 압착 및 다른 방법에 의해 제조될 수 있다. 이것은 특히 본 발명의 안정화제가 국소적으로 섬유에, 예컨대 용융 방사 공정 동안에 방사 마감에 의해 적용되는 섬유 용도에 유용하다. 본 발명의 포스파이트 조성물은 중합체 안정화와 더불어 여러 용도를 가질 수 있다. 예를 들면, 이는 추가 용도를 가질 수 있는 새로운 유도체 생성물을 형성시키기 위하여 포스파이트 조성물을 반응시킬 수 있다. 헤첸블레이커(Hechenbleiker) 등의 미국 특허 제 3,056,823호에서 개시된 것과 같은 에스테르 교환반응 과정이 또한 사용될 수 있다. 구체적으로, 헤첸블레이커 등에 의해 기재된 방법은 트리아아릴 포스파이트를 모노하이드록시 하이드로카본을 사용하여 적지만 촉매적으로 유효량의 금속 알코올레이트 또는 금속 페놀레이트의 존재하에 에스테르 교환반응시키는 것을 포함한다. 오염을 피하기 위하여, 에스테르교환될 특정 알코올의 알코올레이트가 사용된다. 미리 형성된 알코올레이트를 사용하는 대신, 알코올레이트는 트리아아릴 포스파이트를 첨가하기 전에 금속, 예컨대 나트륨, 칼륨 또는 리튬을 알코올에 첨가함으로써 동일 반응계에서 형성될 수 있다. 모노 알코올

및 트리아릴 포스파이트는 1몰의 트리아릴 포스파이트에 대하여 3몰의 알코올의 몰비로 반응한다.

[0164] 추가의 설명이 없어도 당해 기술분야에 숙련된 사람이라면 본원의 설명을 이용하여 본 발명을 완전한 정도로 활용할 것으로 여겨진다. 다음의 실시예는 청구된 발명을 실시함에 있어서 당해 분야의 숙련자에게 추가의 안내 지침을 제공하도록 포함된 것이다. 제공되는 실시예들은 단순히 본 출원의 교시에 기여하는 연구를 대표할 뿐이다. 따라서, 이들 실시예는 어떤 방식으로든지 청구된 특허청구범위에서 한정되는 바와 같이 본 발명을 제한하려는 의도는 없다.

[0165] 본 발명은 하기 비제한적 실시예들에 견주면 더욱 잘 이해될 것이다.

[0166] **실시예**

[0167] 실시예 1 및 2: 순수한 올레핀을 사용하는 알킬화(비교예)

[0168] 각각의 실시예 1 및 2에 있어서, 줄라보(Julabo) 가열기/냉각 순환기 조를 통해 순환 오일에 의해 가열된 1 L의 5목 자켓 용기를 다음과 같이 적합하게 조정하였다: (i) 100 rpm에서 교반하는 PTFE 패들 블레이드(paddle blade)가 정합된 교반 조립체를 완비한 오버헤드 교반기; (ii) 리에빅 응축기(Liebig condenser); 및 (iii) 디지털 온도계.

[0169] 용융된 페놀 150 g(1.59 몰)을 질소 하에서 상기 용기에 충전시키고, 100 °C까지 가열하였다. 페놀을 100 °C에 도달할 경우, 트리플산(triflic acid) 25.2 μ l(0.28 밀리몰)를 상기 용기에 충전시켰다. 2-메틸프로펜 177 g(3.15 몰)을 4시간에 걸쳐 균일한 속도에서 신터 유리 프릿(sinter glass frit)을 통해 페놀의 표면 아래에 도입하였다. 2-메틸프로펜 렉처 병(lecture bottle)을 PVC 튜브를 사용하여 상기 유리 프릿에 연결하였다. 일단 2-메틸프로펜 첨가가 완료되면, 반응을 수시간 동안 100 °C의 오일 온도에서 유지시켰다.

[0170] 실시예 3 및 4: 올레핀/포화물질 혼합물을 사용하는 알킬화

[0171] 실시예 1 및 2에서 기재된 절차를 반복 실시하되, 단 2-메틸프로펜과 350 g(3.15 몰)의 부탄의 혼합물을 사용하였다. (T-피스를 사용하여) 부탄 렉처 병으로부터의 가스 라인을 2-메틸프로펜 렉처 병으로부터의 가스 라인 내로 스플라이싱하여서(splice), 상기 가스들이 반응 용기로의 이들의 도입 전에 혼합되도록 하였다. 표 6에 제시된 바와 같이, GC에 의해 관찰되는 부산물(20.5분 초과와 보유 시간을 갖는 종류)의 후반 용리(late eluting)의 양에서의 감소는 정제된 올레핀을 사용하는 알킬화와 비교하였다.

표 6

[0172]

실시예	GC 면적(%)						합계
	20.57분	20.91분	21.54분	24.2분	24.3분	25.52분	
1	0.15	0.57	0.27	0.15	0.17	0.55	1.86
2	0.39	0.56	0.27	0	0	0	1.22
3	0.17	0.25	0.09	0	0	0	0.51
4	0.21	0.26	0.09	0	0	0	0.56

[0173] 실시예 1 및 2에서 부탄으로 희석된 2-메틸프로펜과 비교할 경우, 변환율 또는 선택율에 대한 부정적인 영향이 전혀 관찰되지 않았다. 또한, 부탄으로 희석된 2-메틸프로펜은 '무거운' 부산물의 양을 (50 몰% 초과까지) 감소시키는 긍정적인 효과를 가지며, 따라서 폐기물의 양이 감소되었다. 이는, 표 6에 제시된 바와 같이, GC에 의해 관찰되는, 후반에 용리되는 부산물(20.5분 초과와 보유 시간을 갖는 종류)의 양에서의 감소에 의해 입증되었다.

[0174] 이론에 구속됨 없이, 2-메틸프로펜을 부탄으로 희석시킴으로써 이량체화의 속도를 감소시켰으며, 따라서 발생된 다이이소부틸렌의 양이 또한 감소되었다. 이로 인해, 원하지 않는 '무거운' 부산물의 양이 감소하게 되었다. 추측하건데, 2-메틸프로펜을 반응 온도에서 기체인 임의의 불활성 물질, 예컨대 프로판, 펜탄 등으로 희석하는 경우 동일한 효과가 발생할 것이다.

[0175] 본 발명의 기반이 되는 원리들로부터 벗어남 없이 가능한 다수의 변화 및 변형이 이루어질 수 있다는 견지에서, 본 발명에 제공되는 보호의 범위의 이해를 위해 첨부된 특허청구범위를 참고한다.

도면

도면1

