

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07F 9/28	(45) 공고일자 1999년01월 15일
(21) 출원번호 1989-010436	(11) 등록번호 특0161966
(22) 출원일자 1989년07월24일	(24) 등록일자 1998년08월27일
(30) 우선권주장 223,319 1988년07월25일 미국(US)	(65) 공개번호 특1991-002880
(73) 특허권자 보그-워너 스페셜티 케미칼스, 인코포레이티드 미합중국 웨스트 버지니아 26102 파커스버어그 5번 앤드 애버리 스트리트	(43) 공개일자 1991년02월26일
(72) 발명자 스테펜 제이. 라이언스 미합중국 일리노이 60098 우드스톡 세인트 존스 로오드 408디 케빈 제이. 쉬한 미합중국 웨스트 버지니아 26101 파커스버어그 타운 스퀘어 201 3번 스트리트 54 윌리엄 피. 엔로우	
(74) 대리인 이병호, 최달용	미합중국 오하이오 45714 벨프리 박스 11 루트 2

심사관 : 송재욱**(54) 3,9-디포스파스피로운데칸의 제조방법****요약**

내용없음

명세서

[발명의 명칭]

3,9-디포스파스피로운데칸의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유기 치환된 3,9-디포스파스피로운데칸 및 유기 치환된 3,9-디포스파스피로운데칸을 제조하기 위한 개선된 방법에 관한 것이다.

유기 치환된 3,9-디포스파스피로운데칸의 다양한 제조방법은 본 기술분야에 공지되어 있다. 예를 들어, 일본국 공개특허공부 제1986-225, 191호(1986. 10.9)에는 아민 촉매(예:프로필, n-부틸, t-부틸, 트리에틸 또는 트리부틸아민)의 존재하에 삼염화인, 펜타에리트리톨 및 오르토-알킬 폐놀을 반응시켜 장애 디아릴 디포스파스피로운데칸을 합성하는 방법이 기술되어 있다. 촉매는 펜타에리트리톨과 관련하여 약 0.005 내지 10중량%로 존재한다. 이 방법은 크실렌과 같은 불활성 용매 중에서 수행한다.

스피바크(Spivack)에게 허여된 미합중국 특허 제4,094,855호 및 제4,207,229호에는 3급 아민(예:트리에틸아민)과 같은 양성자 수용체의 존재하에 3,9-디클로로-2,4,8,10-데트라옥사-3,9-디포스파스피로운데칸(디클로로펜타이트)을 폐놀과 반응시켜 유기 치환된 디포스파스피로운데칸을 합성하는 방법이 기술되어 있다.

쿠자와(Kujawa)등에게 허여된 미합중국 특허 제3,271,481호에는 트리에틸아민 또는 트릴부틸아민과 같은 3급 아민중에서 1급 아릴 포스파이트를 생성시키는 방법이 기술되어 있다.

요크(York) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,305,866호에는 알킬페놀을 디펜옥시 또는 저급 디알콕시 디포스파스피로운데칸과 반응시키고 생성된 폐놀 또는 알칸올을 증류에 의해 제거시켜 치환된 디포스파스피로운데칸을 제조하는 방법이 기술되어 있다.

미나가와(Minagawa) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,371,647호에는 트리에틸아민의 존재하에 폐놀을 클로로포름중의 삼염화인과 반응시킨 후, 다시 더 많은 트리에틸아민의 존재하에 펜타에리트리톨과 반응시켜 치환된 디포스파스피로운데칸을 제조하는 방법이 기술되어 있다.

다양한 일킬펜옥시 디포스파스피로운데칸 화합물이 본 기술분야에 공지되어 있다. 위에서 언급한 다찌마(Tajima) 등에 의한 일본국 공개특허공보 제1986-225, 191호(1986, 10.9)에는 다양한 비스(일킬펜옥시)디포스파스피로운데칸[예:비스(2-3급-부틸-4,6-디메틸펜옥시)디포스파스피로운데칸 및 비스(2,4-디-3급-옥틸펜옥시)디포스파스피로운데칸]이 기술되어 있다. 또한, 비스(알킬펜옥시)디포스파스피로운데칸은 아젤로드(Axelrod)에게 허여된 미합중국 특허 제4,066,611호, 스피바크에게 허여된 미합중국 특허 제4,094,855호 및 제4,207,229호, 요크 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,305,866호, 고울더(Golder)에게 허여된 미합중국 특허 제4,520,149호, 정(Jung) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,585,818호 및 리스너(Risner) 등에 의해 출원된 일본국 특허원 제52[1977]-11029호(1977.9.14)에도 기술되어 있다. 당해 기술 분야에 공지된 다른 디포스파스피로운데칸 화합물에는 비스(2,6-디-3급-부틸-4-메틸펜옥시)디포스파스피로운데칸 및 비스(2,6-디-3급-부틸-4-에틸펜옥시)디포스파스피로운데칸 및

비스(2,6-디-3-급-부틸-4-에틸펜옥시)디포스파스피로운데칸이 포함된다.

실질적으로 모든 시판되는 중합체는 하나 이상의 안정화 화합물을 함유하여 가공 및 생성물 사용시에 쇄분리 또는 목적하지 않은 가교에 의해 중합체 특성이 저하되는 것으로부터 중합체를 보호한다. 이 저하는 특히 통상적으로 매우 높은 가공온도에 적용되는 열가소성 중합체에 문제가 된다. 이러한 저하는 조성물의 물리적 특성에 영향을 끼칠 뿐만 아니라 중합체를 변색시켜 중합체를 미적 측면에서 매력적이지 못한 것으로 만들어 생성물이 거부되게 한다.

그러나, 중합체 안정화제는 이의 생성, 적재, 저장 및 사용 과정중에 다양한 악조건에 노출될 수 있다. 안정화제에 불리하게 영향을 끼칠 수 있는 이러한 악조건중의 하나는 습기 또는 물기의 어느 한 형태인 수분에의 과도한 노출이다. 많은 안정화제가 분말 또는 과립의 형태로 사용되나, 수분의 흡수로 인해 안정화제는 둥치거나 덩어리지게 되며 이에 의해 공급 및 혼합 조작하는 동안 안정화제를 다루기가 힘들게 된다. 이러한 수분 노출의 결과로 가수분해가 일어날 수 있으며, 이는 종종 안정화 특성을 감소시키며 수지의 특성이 저하되기 쉽게 만든다.

위에서 언급한 디포스파스피로운데칸 중의 몇가지를 포함하여 많은 포스파이트는, 적절하게 저장될 경우, 순수한 상태에서 또는 중합체중에 화합된 후 매우 우수한 안정화를 제공할 수 있다. 트리스(2,4-디-3급-부틸페놀)포스파이트(TBPP)와 같은 몇몇 포스파이트는 습윤 환경에서 우수한 저장 안정성을 나타낼 수 있으나, 대다수의 디포스파스피로운데칸 안정화제 부류는 안정화 효능을 제공하지 못한다.

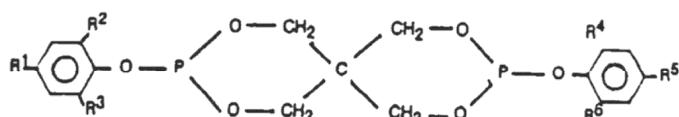
상기한 많은 디포스파스피로운데칸이 중합체 안정화제로서 작용할 수 있긴 하지만, 우수한 안정화 특성을 유지하면서 내습성을 개선시킬 수 있는 경우에 특성의 총체적 균형에 있어서의 개선이 실현될 것이다. 실제로, 수분 및 가수분해에 대해 개선된 내성을 나타내면서 중합체에 우수한 물리적 및 색 안정성을 부여하는 안정화제는 본 기술분야에 공지된 많은 안정화제보다 현저히 실용적인 잇점을 제공한다.

또한, 디포스파스피로운데칸을 제조하는 방법은 여러 가지 불리함을 갖는다. 일본국 공개특허공보 제1986-225,191호, 및 스피바크에게 하여된 미합중국 특허 제4,207,29호 및 제4,094,855호에 공지된 방법과 같은 많은 방법은 반응 매질에서 수행되어 생성물이 용액으로 생성되도록 한다. 이러한 방법을 이용할 경우, 생성물의 분리에는 여과에 의한 아민-하이드로클로라이드의 초기 제거 및 후속적인 중류 공정을 통한 용매의 제거가 필요하게 된다. 이어서, 생성물을 제2용매로부터 결정화시켜 정제시킨다. 실제적인 관점에서, 이 방법은 생성물이 아민-하이드로클로라이드가 가용성으로 잔류하는 반응 매질로부터 직접적으로 결정화시키는 방법과 비교하여 부담스럽고 에너지 집중적이다. 또한, 이는 하이드로클라이드 염을 분리시키지 않고 단지 수성 염기로만 세척함으로써 아민을 재생시킬 수 있는 실제적인 잇점을 제공한다.

또한, 통상적으로 수율이 높을수록 원료 물질의 사용이 더욱 효과적으로 되며, 목적하는 생성물로부터 분리되고 목적하지 않는 부반응에 이용될 수 있는 부산물의 양이 감소되므로, 목적하는 생성물의 수율이 가능한 한 이론적 수율의 100%에 가깝게 근접하는 것이 바람직하다. 목적하는 디포스파스피로운데칸 생성물의 수율이 높고 따라서 목적하는 생성물이 고체로서 생성되는 디포스파스피로운데칸의 제조 방법은 당해 기술 분야에 공지된 많은 방법보다 상당히 실제적인 잇점을 제공한다.

본 발명은 하기 일반식의 디포스파스피로운데칸을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

화학식 1



상기식에서,

R², R³, R⁴ 및 R⁶은 각각 3급 알킬 잔기이고,

R¹ 및 R⁵은 각각 2급 알킬 잔기이다.

바람직한 양태에 있어서, R², R³, R⁴ 및 R⁶은 C₄ 내지 약 C₁₂의 3급 알킬 잔기로 이루어진 그룹중에서 선택되고, 가장 바람직하게는 3급 부틸 잔기이다. 또한, R¹ 및 R⁵가 2급-부틸 잔기인 것도 바람직하다.

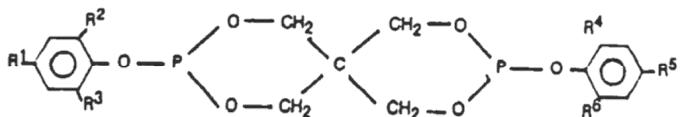
본 발명은 중합체 및 본 발명의 유효량의 디포스파스피로운데칸을 포함하는 안정화된 중합체 조성물을 포함한다. 열가소성 중합체가 바람직하며, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리페닐렌 에테르, 폴리스티렌, 충격성 폴리스티렌 및 ABS-타입 그래프트 공중합체가 가장 바람직하다.

또한, 본 발명은 하이드록실 치환된 유기 화합물, 삼염화인 및 펜타에리트리톨을 반응시켜 유기 치환된 디포스파스피로운데칸을 생성시키며. 이때 이의 생성이 각각의 n-알킬 잔기에 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 트리-n-알킬아민의 존재하에 일어나도록 함을 특징으로 하여, 유기 치환된 디포스파스피로운데칸을 제조하는 방법을 포함한다. 트리-n-알킬아민은 이 반응에 의해 생성된 산의 등몰량 이상의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은 디클로로펜타이트를 이용하는 본 발명의 방법 양태의 생성물 및 이 생성물을 포함하는

중합체 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 포함한다. 3,9-비스(2,6-디-3급-알킬-4-2급-알킬펜옥시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸을 포함한다. 비스(2,6-디-3급-알킬-4-2급-알킬페닐)펜타에리트리톨디포스파이트로서도 공지되어 있는 이들 화합물은 하기 일반식으로 나타낼 수 있다.



상기식에서,

R^2 , R^3 , R^4 및 R^6 은 각각 3급 알킬 잔기이고,

R^1 및 R^5 은 각각 2급 알킬 잔기이다.

3급 알킬 잔기의 예로는 3급-부틸, 3급-펜틸, 1,1,4,4-테트라메틸 부틸, 3급-옥틸, 1-메틸 사이클로헥실, 3급-도데실, 및 2-페닐-2-프로필이 있다. 그러나, C_4 내지 약 C_{12} 의 3급 알킬 잔기(예:3급-부틸, 3급-펜틸, 3급-옥틸 및 3급-도데실)이 바람직하다. 비교적 작은 그룹(예:3급-부틸, 3급-펜틸, 1-메틸사이클로헥실, 1,1,4,4-테트라메틸 부틸)이 더욱 바람직하다. 3급-부틸 잔기가 가장 바람직하다. 2-3급-부틸-4-2급-부틸-6-3급-펜틸펜옥시에서와 같이 R^2 , R^3 , R^4 및 R^6 중의 일부 또는 전체는 상이하게 선택될 수 있으나, R^2 , R^3 , R^4 및 R^6 은 동일한 것이 바람직하다.

2급 알킬 잔기의 예로는 2급-부틸, 2급-펜틸, 이소-프로필, 2급-헥실, 2급-데실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로옥틸이 있다. 그러나, C_3 내지 약 C_6 의 2급 알킬 잔기(예:2급-부틸, 2급-펜틸, 이소프로필 및 사이클로헥실)이 바람직하다. 비교적 작은 그룹(예:2급-부틸, 2급-펜틸)이 더욱 바람직하고, 2급-부틸이 특히 바람직하다. R^1 은 2급-부틸이고 R^5 는 2급-펜틸인 경우와 같이 R^1 및 R^5 를 상이하게 선택할 수 있으나, R^1 및 R^5 를 동일하게 선택하는 것이 바람직하다.

본 발명의 디포스파스피로운데칸은 디-3급-알킬-2급-알킬페놀과 3,9-디클로로-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸(당해 기술 분야에 공지된 방법으로 펜타에리트리톨을 삼염화인산과 반응시켜 생성시킬 수 있다)과의 반응과 같 당해 기술 분야에 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 3,9-비스(2,6-디-3급-부틸-4-2급-부틸펜옥시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸은 2,6,-디-3급-부틸-4-2급-부틸페놀을 3,9-디클로로-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸(디클로로펜타이트)과 반응시켜 제조할 수 있다. 유사하게, 3,9-비스(2,6-디-3급-펜틸-4-2급-부틸펜옥시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸은 2,6-디-3급-펜틸-4-2급-부틸페놀을 디클로로펜타이트와 반응시켜 제조할 수 있다. 다른 3,9-비스(트리-3급-알킬펜옥시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로운데칸은 목적하는 디-3급-알킬-2급-알킬펜옥시 그룹에 상응하는 디-3급-알킬-2급-알킬페놀을 디클로로펜타이트와 반응시켜 제조할 수 있다.

본 발명의 디포스파스피로운데칸은 목적하는 디-3급-알킬-2급-알킬펜옥시 그룹에 상응하는 페놀을 삼염화인과 반응시켜 디-3급-알킬-2급-알킬펜옥시 포스포로디클로리다이트를 생성시킨 후, 포스포로디클로리다이트를 펜타에리트리톨과 반응시켜, 3,9-비스(디-3급-알킬-2급-알킬펜옥시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로운데칸을 생성시켜 제조할 수 있다. 예를 들어, 2,6-디-3급-부틸-4-2급-부틸페놀을 삼염화인과 반응시켜 디-3급-알킬-2급-알킬펜옥시를 생성시킨 후, 펜타에리트리톨과 반응시켜 3,9-비스(2,6-디-3급-부틸-4-2급-부틸펜옥시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로운데칸을 생성시킬 수 있다. 유사하게, 2,6,-디-3급-도데실-4-2급-펜틸페놀을 삼염화인과 반응시킨 다음, 이어서 펜타에리트리톨과 반응시켜 3,9-비스(2,6-디-3급-도데실-4-2급-펜틸펜옥시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로운데칸을 생성시킬 수 있다.

디클로로펜타이트 및 포스포로디클로리다이트 경로에 의해 디포스파스피로운데칸을 제조하는 공정은 당해 기술 분야에 공지되어 있다. 그러나, 선행기술이 불용성 하이드록릴로라이드 염을 생성시킴으로써 산수용체로서 작용하는 트리에틸아민과 같은 아민의 존재하에 용액으로 생성된 디포스파스피로운데칸을 제시하고 있긴 하지만, 디포스파스피로운데칸을 후술하는 본 발명의 방법에 따라 제조하는 것이 바람직하다.

본 발명은 상술한 비스(2,6-디-3급-알킬-4-2급-알킬펜옥시)디포스파스피로운데칸을 포함하여 유기 치환된 디포스파스피로운데칸을 제조하기 위한 개선된 방법을 포함한다. 이 방법은 하이드록실 치환된 유기 화합물, 삼염화인 및 펜타에리트리톨을 반응시켜 유기 치환된 디포스파스피로운데칸을 생성시키는 공정을 포함하며, 이 방법에서 개선점은 유기 치환된 디포스파스피로운데칸의 생성이 트리-n-알킬아민의 존재하에 일어난다는 점이다.

본 발명에 있어, 트리-n-알킬아민은 이의 n-알킬 잔기에 각각 3개 이상의 탄소 원자(예:n-프로필, n-부틸, n-펜틸 및 n-헥실), 바람직하게는 10개 미만의 탄소 원자를 가져야 한다. 트리-n-부틸 아민, 트리-n-펜틸 아민 및 디-n-부틸-n-펜틸아민에서와 같은 n-부틸 및 n-펜틸 잔기가 바람직하다. 트리-n-부틸아민이 특히 바람직하다.

통상적으로, 반응은 두가지 경로중 하나를 이용하여 수행한다. 하나의 경로(디클로로펜타이트 경로)에 있어서는, 삼염화인을 펜타에리트리톨과 반응시켜 3,9-디클로로-2,4,8,10-테트라옥사-디포스파스피로운데칸(디클로로펜타이트 또는 디클로로펜타에리트리톨 디포스파이트로서 공지됨)을 생성시킨 후, 트리-n-알킬아민의 존재하에 디클로로펜타이트를 하이드록실 치환된 유기 화합물과 반응시켜 유기 치환된 디포

스파스피로운데칸을 생성시킨다. 다른 하나의 경로(디클로리다이트 경로)에 있어서는, 삼염화인과 하이드록실 치환된 유기 화합물을 반응시켜 포스포로디클로리다이트를 생성시킨 후, 포스포로디클로리다이트를 트리-n-알킬아민의 존재하에 펜타에리트리톨과 반응시켜 유기 치환된 디포스파스피로운데칸을 생성시킨다.

통상적으로, 트리-n-알킬아민은 디포스파스피로운데칸의 생성시에 생성된 산을 실질적으로 중화시키기에 충분한 양으로 존재한다. 예를 들어, 하이드록실 치환된 유기 화합물을 디클로로펜타이트와 반응시켜 디포스파스피로운데칸을 생성시킬 경우(이때, 2mol의 염화수소가 방출된다), 트리-n-알킬아민은 디클로로펜타이트 1mol당 당해 트리-n-알킬아민 약 2mol에 상응하는 양 이상으로 존재해야 한다. 유사하게는, 펜타에리트리톨을 유기 포스포로디클로리다이트와 반응시켜 디포스파스피로운데칸을 생성시킬 경우, 트리-n-알킬아민은 포스포로디클로리다이트 1mol당 당해 트리-n-알킬아민 2mol에 거의 상응하는 양 이상으로 존재해야 한다. 그러나, mol 과량의 트리-n-알킬아민을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 따르면, 디포스파스피로운데칸은 트리-n-알킬아민을 포함하는 반응 매질에서 생성된다. 또한, 반응 매질은 크릴렌, 클로로벤젠, 툴루엔, 에틸벤젠등과 같은 용매를 포함할 수 있다. 트리-n-알킬아민에 대한 공용매의 상대적 비율은 방출된 염화수소의 이론적 양을 중화시키는데 필요한 정도의 mol 양으로 아민이 존재해야 한다는 필요조건 및 가용성에 의해서만 제한받는다. 소량의 다른 화학약품(예: 촉매)도 또한 포함될 수 있다. 본 발명에 따라, 반응 매질은 목적하는 디포스파스피로운데칸 생성률이 이에 실질적으로 불용성이어서 생성물 분리를 촉진시킬 수 있도록 선택한다. 트리-n-알킬아민 및 반응 매질은, 트리-n-알킬아민이 반응 매질에 실질적으로 가용성인 염화수소 염을 갖도록 선택하여 상당량의 클로라이드 염이 반응 및 생성물 분리 조건하에서 침전되지 않도록 하는 것이 또한 바람직하다.

본 발명에 따르면, 하이드록실 치환된 유기 화합물은 알칸올, 페놀 및 하이드록실 치환된 사이클로알칸을 포함하는 다양한 하이드록실 치환된 유기 화합물, 및 하이드록실 아르알킬(예: 옥타데칸올, 알킬화 페놀, 사이클로헥산올 및 페닐에탄올) 중의 어느 것이나 가능하다. 그러나, 2,4,6-트리-메틸페놀, 2,6-디-3급-부틸페놀, 2,4,6-트리-3급-부틸페놀, 2,4-디-3급-펜틸페놀 및 2,4-디-3급-부틸-6-메틸페놀과 같은 페놀이 바람직하다. 디클로로펜타이트 경로를 사용하는 경우, 바람직하게는 페놀은 2,4,6-트리-알킬 페놀 및 2,4-디-알킬 페놀(예: 2,4,6-트리-3급-부틸페놀, 2,4-디-3급-부틸페놀, 2,4,6-트리-3급-펜틸페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-2급-부틸페놀, 2,4-디-3급-부틸페놀 및 2-3급-부틸-4-메틸페놀)로 이루어지는 그룹으로 선택된다. 그러나, 2,4-디-3급-알킬 페놀(예: 2,4-디-3급-부틸페놀) 및 2,6,-디-3급-알킬-4-알킬 페놀(예: 2,4,6-트리-3급-부틸페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-에틸페놀, 2,4-디-3급-부틸 페놀 및 2,6-디-3급-부틸-4-2급-부틸페놀)이 바람직하다. 2,4,6-트리-3급-알킬페놀, 2,6-디-3급-알킬-4-n-알킬 페놀, 2,6-디-3급-알킬-4-2급-알킬 페놀 및 2,4-디-3급-알킬 페놀이 가장 바람직하다.

포스포로디클로리다이트 경로를 사용하는 경우, 바람직하게는 하이드록실 치환된 유기 화합물은 또한 페놀이고, 상기 기술한 2,4,6-트리-알킬 페놀이 바람직하다. 그러나, 디클로로펜타이트 경로를 이용하는 방법과는 달리, 2,6-디알킬 치환된 화합물 이외의 디알킬페놀은, 통상적으로 이의 큰 반응성으로 포스포로-디클로리다이트 제조시에 복잡성이 유도되므로 바람직하지 못하다. 상기 기술한 2,4,6-트리-3급-알킬 페놀, 2,6-디-3급-알킬-4-메틸 페놀, 2,6-디-3급-알킬-4-에틸 페놀 및 2,6-디-3급-알킬-4-2급-알킬 페놀로 이루어진 그룹으로부터 선택된 페놀이 더욱 바람직하고, 2,4,6-트리-3급-부틸페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-메틸 페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-에틸 페놀 및 2,6-디-3급-4-2급-부틸 페놀이 특히 바람직하다.

디클로로펜타이트 경로를 사용하는 본 발명의 방법에 있어서, 디클로로펜타이트(3,9-디클로로-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로운데칸)에 대한 하이드록실 치환된 유기 화합물의 mol 비는 약 2:1 내지 약 3:1이 바람직하다. 포스포로디클로리다이트 경로를 이용하는 방법에서는, 올리고머성 생성물을 목적하지 않을 경우 펜타에리트리톨에 대한 포스포로디클로리다이트의 mol 비는 약 2:1이 바람직하다.

또한, 본 발명은 상기 기술한 포스포로-디클로리다이트 경로에서 유용한 것들과 같은 포스포로-디클로리다이트의 제조에 있어서의 개선점을 포함한다. 이 화합물의 선행 제조 방법에서는 목적하는 생성물의 종류를 통한 정제를 필요로 하는 반면, 본 발명은 에너지 집중적인 종류 단계를 필요로 하지 않으면서 생성물을 제공한다. 포스포로-디클로리다이트를 제조하기 위한 본 발명의 개선된 방법을 하이드록실 치환된 유기 화합물을 트리에틸아민을 포함하는 반응 매질속에서 삼염화인과 겹촉시킴을 특징으로 한다. 트리에틸아민은 방출된 염화수소를 실질적으로 중화시키기에 충분한 양 이상으로 존재해야 한다. 삼염화인 반응 용매로서 사용됨에도 불구하고, 반응 매질은 툴루엔 또는 다른 탄화수소와 같은 공용매를 임의로 포함할 수 있다.

또한, 포스포로-디클로리다이트를 제조하기 위한 개선된 방법은, 하이드록실 치환된 유기 화합물에 대한 삼염화인의 mol 비가 3:1이상, 바람직하게는 약 3.5:1 이상일 것을 요구한다. mol 비가 약 4.5:1 이하인 것이 더욱 바람직하다.

본 발명이 개선된 방법은 단순화된 분리 및 정제 단계를 제공한다. 여과에 의해 아민 하이드로클로라이드를 제거한 후 여액을 농축시켜 비교적 순수한 포스포로-디클로리다이트를 생성시킴에 의해 생성물을 반응 매질로부터 분리시킨다.

다양한 하이드록실 치환된 유기 화합물(예: 지방족 알콜 및 페놀)을 포스포로-디클로리다이트를 제조하는 본 발명의 개선된 방법에서 사용할 수 있으나, 알킬화 페놀과 같은 하이드록실 치환된 유기 화합물이 본 발명의 방법에서 특히 유용하다.

또한, 본 발명은 본 발명의 방법의 바람직한 양태중의 하나인 디클로로펜타이트 경로의 생성물에 대한 것이다. 본 발명의 방법의 바람직한 생성물은 상기 기술한 본 발명의 방법의 바람직한 양태에 의해 생성된다. 이의 가장 바람직한 양태에 있어서, 본 발명의 생성물은, 트리-n-알킬아민이 트리-n-부틸아민이고, 디클로로펜타이트와 하이드록실 치환된 유기 화합물과의 반응 중에 생성된 모든 염화수소를 실질적으로 중화시키기에 충분한 양으로 존재하는, 디클로로펜타이트 경로에 따라 생성된 생성물이다. 바람직한 생성물은 하이드록실 치환된 유기 화합물로서 페놀, 더욱 바람직하게는 2,4,6-트리-알킬 및 2,4-디-알킬 페놀을 사용하여 생성된 생성물이다. 특히 바람직하게는, 2,4-디-3급-알킬페놀(예: 2,4,-디-3급-부틸페놀) 및 2,6-디-3급-알킬-4-알킬 페놀(예: 2,4,6-트리-3급-부틸 페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-메틸 페놀,

2,6-디-3급-부틸-4-에틸 페놀 및 2,6-디-3급-부틸-4-2급-부틸 페놀)이다.

본 발명은 또한 위에 기술한 본 발명의 디포스파스피로운데칸 조성물 및/또는 본 발명의 방법의 디포스파스피로운데칸 생성물 하나 이상을 포함하는 안정화된 중합체 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 디포스파스피로운데칸 조성물 또는 본 발명의 방법에 의한 생성물의 양은, 본 발명의 조성물 또는 생성물을 함유하는 중합체 조성물이 이를 함유하지 않는 유사한 중합체 조성물과 비교하여 이의 물리적 또는 색상 특성중 어느 것에 있어서 개선된 안정성을 나타낼 경우, 유효량인 것으로 간주한다. 그러나, 대부분의 중합체 조성물로서, 본 발명의 조성물 또는 생성물이 수지 100중량부당 약 0.001 내지 약 2중량부의 양(phr)으로 존재하는 것이 바람직하다. 약 0.01 내지 약 1phr의 양이 보다 바람직하긴 하지만, 대부분의 조성물이 약 0.025phr 이상을 함유한다.

중합체는 당해 기술 분야에 공지된 중합체, 예를 들어, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 폴리설폰, 폴리아이미드, 폴리페닐렌 에테르, 스티렌성 중합체, 폴리카보네이트, 아크릴성 중합체, 폴리아미드, 폴리아세탈, 중합체를 함유하는 할라이드, 및 폴리올레핀 단독중합체 및 공중합체중의 어느 것이나 가능하다. 상이한 중합체의 혼합물, 예를 들어, 폴리페닐렌 에테르/스티렌성 수지 혼합물, 폴리비닐 클로라이드/ARS 또는 다른 충격성 개질된 중합체(예:ARS를 함유하는 메타크릴로니트릴) 및 폴리에스테르/ARS 또는 다른 충격성 개질제를 더한 폴리에스테르도 또한 사용할 수 있다. 이러한 중합체는 시판중이거나 본 기술 분야에 멀리 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 그러나, 본 발명의 디포스파스피로운데칸은, 열가소성 중합체가 가공되고/되거나 사용되는 극히 높은 온도로 인하여, 열가소성 중합체(예: 폴리올레핀, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌 에테르 및 스티렌성 중합체)에 특히 유용하다.

모노올레핀 및 디올레핀의 중합체(예:폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부텐-1, 폴리메틸펜тен-1, 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔), 사이클로올레핀의 중합체(예:사이클로펜텐 또는 노르보르넨), 및 임의로 가교될 수 있는 폴리에틸렌[예:고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)]이 사용될 수 있다. 이들 중합체의 혼합물, 예를 들어, 폴리프로필렌(PP)과 폴리이소부틸렌의 혼합물, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합물(예:PP/HDPE, PP/LDPE) 및 다른 타입의 폴리에틸렌의 혼합물(예:LDPE/HDPE)도 또한 사용될 수 있다. 모노올레핀과 디올레핀의 공중합체 또는 이들과 다른 비닐 단량체의 공중합체[예:에틸렌/프로필렌, LLDPE 및 이와 LDPE의 혼합물, 프로필렌/부텐-1, 에틸렌/헥센, 에틸렌/에틸펜텐, 에틸렌/헵텐, 에틸렌/옥тен, 프로필렌/이소부틸렌, 에틸렌/부탄-1, 프로필렌/부타디엔, 이소부틸렌/이소프렌, 에틸렌/알킬 아크릴레이트, 에틸렌/알킬 메타크릴레이트, 에틸렌/비닐 아세테이트(EVA) 또는 에틸렌/아크릴산 공중합체(EAA) 및 이의 염(이오노머)], 에틸렌과 프로필렌 및 디엔의 삼원공중합체(예:헥사디엔, 디사이클로펜타디엔 또는 에틸리덴-노르보르넨) 및 이러한 공중합체의 혼합물 및 이의 상기 기술한 중합체와의 혼합물(예:폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌-공중합체, LDPE/EVA, LDPE/EAA, LLDPE/EVA 및 LLDPE/EAA)이 또한 유용하다.

또한, 열가소성 중합체에는 스티렌성 중합체[예:폴리스티렌, 폴리(p-메틸스티렌), 폴리-(α -메틸스티렌), 스티렌 또는 α -메틸스티렌과 디엔 또는 아크릴성 유도체와의 공중합체(예:스티렌/부타디엔, 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/알킬메타크릴레이트, 스티렌/알레산 무수물, 스티렌/부타디엔/에틸 아크릴레이트/스티렌/아크릴로니트릴/메틸아크릴레이트)]; 스티렌 공중합체 및 기타 중합체(예:폴리아크릴레이트, 디엔 중합체 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원공중합체)로부터의 높은 충격 강도의 혼합물; 및 스티렌의 불록 공중합체(예:스티렌/부타디엔/스티렌, 스티렌/이소프렌/스티렌, 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 또는 스티렌/에틸렌/프로필렌/스티렌)가 포함된다. 추가로 또는 달리, 스티렌성 중합체에는 스티렌 또는 α -메틸스티렌의 그래프트 공중합체(예:폴리부타디엔 상의 스티렌, 또는 폴리부타디엔-스티렌 또는 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 상의 스티렌), 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴(또는 메타크릴로니트릴); 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸메타크릴레이트, 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 알킬아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 아크릴레이트/부타디엔 공중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴 및 상기 기술한 스티렌성 공중합체와의 혼합물이 포함될 수 있다.

또한, 니트릴 중합체도 본 발명의 중합체 조성물에서 유용하다. 여기에는 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴과 같은 이의 유사체의 단독중합체 및 공중합체(예:폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴/부타디엔 중합체, 아크릴로니트릴/알킬 아크릴레이트 중합체, 아크릴로니트릴/알킬 메타크릴레이트/부타디엔 중합체, ABS 및 메타크릴로니트릴을 포함하는 ABS)가 포함된다.

아크릴산, 메타크릴산, 메틸 메타크릴산 및 에타크릴산 및 이들의 에스테르와 같은 아크릴산계 중합체가 또한 사용될 수 있다. 이러한 중합체에는 폴리메틸메타크릴레이트, 및 아크릴로니트릴-타입 단량체의 일부 또는 전부가 아크릴산 에스테르 또는 아크릴산 아미드로 대체된 ABS-타입 그래프트 공중합체가 포함된다. 아크릴레이인, 메타크릴레이인, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드와 같은 다른 아크릴-타입 단량체를 포함하는 중합체가 또한 사용될 수 있다.

할로겐-함유 중합체도 또한 유용하다. 여기에는 폴리클로로프렌, 에피클로로하이드린 단독- 및 공중합체, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 브로마이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 염소화 폴리에틸렌, 염소화 폴리프로필렌, 불소화 폴리비닐리덴, 브롬화 폴리에틸렌, 염소화 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-염소화 프로필렌 중합체, 비닐 클로라이드-비닐리덴 클로라이드-비닐 아세테이트 삼원공중합체, 비닐 클로라이드-아크릴산 에스테르 공중합체, 비닐 클로라이드-말레산 에스테르 공중합체, 비닐 클로라이드-메타크릴산 에스테르 공중합체, 비닐 클로라이드-아크릴로니트릴 공중합체 및 내부적으로 가소화된 폴리비닐 클로라이드와 같은 수지가 포함된다.

다른 유용한 열가소성 충합체에는 사이클릭 에테르의 단독충합체 및 공중합체(예: 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 이들의 비스-글리시딜 에테르와의 공중합체); 폴리아세탈(예: 폴리옥시메틸렌 및 공단량체로서 에틸렌 옥사이드를 함유하는 폴리옥시메틸렌); 열가소성 폴리우레탄, 아크릴레이트 또는 ABS를 함유하는 메타크릴로니트릴로 개질된 폴리아세탈; 폴리페닐렌 옥사이드 및 살파이드, 및 폴리페닐렌 옥사이드와 폴리스티렌 또는 폴라아미드의 혼합물; 폴리카보네이트 및 폴리에스테르-카보네이트; 폴리설폰, 폴리에테르설폰 및 폴리에테르케톤; 및 디카복실산 및 디올로부터 및/또는 하이드록시카복실산으로부터 유도된 폴리에스테르 또는 상응하는 악톤(예: 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸올-사이클로헥산 테레프탈레이트, 폴리-[2,2,4(4-하이드록시페닐)-프로판]테레프탈레이트 및 폴리하이드록시벤조에이트) 및 하이드로실 말단 그룹을 갖는 폴리에테르로부터 유도된 블록-코폴리에테르-에스테르가 포함된다.

디아민 및 디카복실산으로부터 및/또는 아미노카복실산으로부터 유도된 폴리아미드 및 코폴리아미드 또는 상응하는 악탐(예: 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 6/10, 6/9, 6/12 및 4/6, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, m-크실렌, 디아민 및 아디프산의 축합에 의해 수득된 방향족 폴리아미드); 헥사메틸렌 디아민 및 이소프탈산 및/또는 테레프탈산 및 임의로 개질제로서의 탄성중합체로부터 제조된 폴리아미드(예: 폴리-2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌 이소프탈아미드)가 유용할 수 있다. 상기 언급한 폴리아미드와 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머 또는 화학적으로 결합되거나 그래프트된 탄성중합체와의 공중합체; 또는 폴리에테르(예: 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜)과의 공중합체, 및 EPDM 또는 ABS로 개질된 폴리아미드 또는 코폴리아미드가 또한 사용될 수 있다.

폴리올레핀, 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 폴리페닐렌 에테르 및 스티렌성 수지, 및 이들의 혼합물이 더욱 바람직하고, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리페닐렌 에테르 단독충합체 및 공중합체, 폴리스티렌, 고충격성 폴리스티렌, 폴리카보네이트 및 ABS-타입 그래프트 공중합체, 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다.

수득된 본 발명의 안정화된 중합체 조성물은 또한 후술하는 바와 같은 다양한 통상의 첨가제를 임의로 함유할 수도 있다.

1. 산화방지제

1.1 알킬화 모노페놀, 예를 들어, 2,6,-디-3급-부틸-4-메틸페놀, 2-3급-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6,-디-3급-부틸-4-n-에틸페놀, 2,6,-디-3급-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6,-디-3급-부틸-4-i-부틸페놀, 2,6,-디-사이클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(알파-메틸사이클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리-사이클로헥실페놀, 2,6,-디-3급-부틸-4-메톡시메틸페놀.

1.2 알킬화 하이드로퀴논, 예를 들어, 2,6,-디-3급-부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-3급-부틸-하이드로퀴논, 2,5-디-3급-아밀-하이드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실-옥시페놀.

1.3 하이드록실화 티오디페닐 에테르, 예를 들어, 2,2'-티오-비스-(6-3급-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오-비스-(4-옥틸페놀), 4,4'-티오-비스-(6-3급-부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오-비스-(6-3급-부틸-2-메틸페놀).

1.4 알킬리덴-비스페놀, 예를 들어, 2,2'-메틸렌-비스-(6-3급-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-3급-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-[4-메틸-6(알파-메틸사이클로헥실)페놀], 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-사이클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-[6-(알파-메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스-[6-(알파, 알파-디메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스-(4,6-디-3급-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴-비스-(4,6-디-3급-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴-비스-(6-3급-부틸-4-이소부틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(2,6-디-3급-부틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(6-3급-부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스-(5-3급-부틸-4-하이드록시-2-메틸페놀)부탄, 2,6-디-(3-3급-부틸-5-메틸-2-하이드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스-(5-3급-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스-(5-3급-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)-3-도데실마캡토부탄, 에틸렌글리콜-비스-[3,3-비스-(3'-3급-부틸-4-하이드록시-페닐)-부티레이트], 디-(3-3급-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)-디사이클로펜타디엔,

1.5 벤질 화합물, 예를 들어, 1,3,5-트리스-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)설파이드, 이소옥틸 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질-마캡토-아세테이트, 비스-(4-3급-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)디티오텐레프탈레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-3급-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 디옥타데실 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질-포스포네이트, 모노에틸 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트의 칼슘염, 1,3,5-트리스-1,3,5-디사이클로헥실-4-하이드록실벤질)이소시아누레이트.

1.6 아실아미노페놀, 예를 들어, 4-하이드록시-라우르산 아닐리드, 4-하이드록시-스테아르산 아닐리드, 2,4-비스-옥틸마캡토-6-(3,5-3급-부틸-4-하이드록시-아닐리드)-2급-트리아진, 옥틸-N-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)-카바메이트.

1.7 베타-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피온산과 일가 또는 다가 알콜(예: 메탄올, 디에틸렌글리콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 펜타에리트리톨, 네오펜틸글리콜, 트리스-하이드록시에틸 이소시아누레이트, 티오디에틸렌글리콜, 디하이드록시에틸 옥살산 디아미드)과의 에스테르.

1.8 베타-(5-3급-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)-프로피온산과 일가 또는 다가 알콜(예: 메탄올, 디에틸렌글리콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 펜타에리트리톨, 네오펜틸글리콜, 트리스-하이드록시에틸 이소시아누레이트, 티오디에틸렌글리콜, 디하이드록시에틸 옥살산 디아미드)과의 에스테르.

1.9 베타-(5-3급-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)-프로피온산과 일가 또는 다가 알콜[예: 메탄올, 디에틸렌글리콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 펜타에리트리톨, 네오펜틸글리콜, 트리스(하

이드록시에틸)이소시아누레이트, 티오디에틸렌 글리콜, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥살산 디아미드]과의 에스테르.

1.10 베타-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)-프로파온산의 아미드, 예를 들어, N,N'-디-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐프로파오닐)-헥사메틸렌디아민, N,N'-디-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐프로파오닐)-트리메틸렌디아민, N,N'-디-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐프로파오닐)-하이드라진.

2.1 2-(2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 예를 들어, 5'-메틸-3, 3',5'-디-3급-부틸-, 5'-3급-부틸-, 5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-, 5-클로로-3',5'-디-3급-부틸-, 5-클로로-3'-3급-부틸-5'-메틸-, 3'-2급-부틸-5'-3급-부틸-, 4'-옥톡시, 3',5'-디-3급-아밀-, 3',3'-비스-(알파, 알파-디메틸벤질)-유도체.

2.2 2-하이드록시-벤조페논, 예를 들어, 4-하이드록시-, 4-메톡시-, 4-옥톡시, 4-데실옥시-, 4-도데실옥시-, 4-벤질옥시-, 4,2',4'-트리하이드록시- 및 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

2.3 치환된 벤조산 및 치환되지 않은 벤조산의 에스테르, 예를 들어, 페닐 살리실레이트, 4-3급-부틸-페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레소르시놀, 비스-(4-3급-부틸벤조일)-레소르시놀, 벤조일레소르시놀, 2,4-디-3급-부틸-페닐-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트 및 헥사데실-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트.

2.4 아크릴레이트, 예를 들어, α -시아노- β , β -디페닐아크릴산 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, N-(β -카보메톡시- β -시아노-비닐)-2-메틸-인돌린.

2.5 니켈 화합물, 예를 들어, 임의로 추가 리간드(예:n-부틸아민, 트리에탄올아민 또는 N-사이클로헥실-디-에탄올아민)와 2,2'-티오-비스-[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀]의, 예를 들어, 1:1 또는 1:2 니켈 착물, 니켈 디부틸디티오카바메이트, 4-하이드록시-3,5-디-3급-부틸벤질포스폰산 모노알킬 에스테르(예: 메틸, 에틸 또는 부틸 에스테르)의 니켈 염, 캐톡심(예:2-하이드록시-4-메틸-페닐 운데실 캐톡심)의 니켈 착물, 임의로 추가 리간드와 1-페닐-4-라우로일-5-하이드록시-파라졸의 니켈 착물.

2.6 입체 장애 아민, 예를 들어, 비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-세바케이트, 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-세바케이트, n-부틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질 말론산 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)에스테르, 1-하이드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시-피페라дин과 석신산의 축합 생성물, N,N'-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-헥사메틸렌디아민과 4-3급-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-2급-트리아진의 축합 생성물, 트리스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-니트릴로트리아세테이트, 테트라카시스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄-테트라카본산, 1,1'(1,2-에탄디일)-비스-(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 이러한 아민에는 장애 아민으로부터 유도된 하이드록실아민, 예를 들어, 디(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜-4-일)세바케이트, 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-벤즈옥시피페리딘, 1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시 하이드로신나모일옥시)-피페리딘, 및 N-(1-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-에프실론-카프로락탐이 포함된다.

2.7 옥살산 디아미드, 예를 들어, 4,4-디-옥틸옥시-옥스아닐리드, 2,2'-디-옥틸옥시-5,5'-디-3급-부틸-옥스아닐리드, 2,2'-디-도데실옥시-5,5'-디-3급-부틸-옥스아닐리드, 2-에톡시-2'-에틸-옥스아닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)-옥살아미드, 2-에톡시-5-3급-부틸-2'-에틸옥스아닐리드 및 이의 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급-부틸옥스아닐리드와의 혼합물, 및 오르토- 및 파라-메톡시-이치환된 옥스아닐리드의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시-이치환된 옥스아닐리드의 혼합물.

3. 금속 탈활성화제, 예를 들어, N,N'-디페닐옥살산 디아미드, N-살리실랄-N'-살리실로일하이드라진, N,N'-비스-살리실로일하이드라진, N,N'-비스-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐프로파오닐)-하이드라진, 살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스-벤질리덴-옥살산 디하이드라지도.

4. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들어, 트리페닐 포스파이트, 디페닐알킬 포스파이트, 페닐디알킬 포스파이트, 트리스(노닐-페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 솔비톨 트리포스파이트, 및 테트라카시스(2,4-디-3급-부틸페닐)4,4'-비페닐렌 디포스포나이트.

5. 과산화물 스캐빈저, 예를 들어, β -티오디프로파온산의 에스테르(예:라우릴스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르), 머캅토벤즈이미다졸 또는 2-머캅토벤즈이미다졸의 아염 염, 아연-디부틸-디티오카라메이트, 디옥타데실디설파이드, 펜타에리트리톨-테트라카시스-(β -도데실머캅토)-프로피오네이트.

6. 폴리아미드 안정화제, 예를 들어, 요오드 및/또는 인 화합물과 배합된 구리염 및 2가 망간의 염.

7. 염기성 공-안정화제, 예를 들어, 멜라민, 폴리비닐피리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이트, 우레아 유도체, 하이드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염(예:Ca 스테아레이트, Zn 스테아레이트, Mg 스테아레이트, Na 리시놀레이트 및 팔미테이트), 안티온 피로카테콜레이트 또는 아연 피로카테콜레이트.

8. 핵 생성제, 예를 들어, 4-3급-부틸-벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산.

9. 총전제 및 보강제, 예를 들어, 탄산칼슘, 실리케이트, 유리 섬유, 석면, 홀석, 고령토, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙, 흑연.

10. 또한, 본 발명은 아민옥시 프로파노에이트 유도체(예:메틸-3-[N,N-디벤질아민옥시]프로파노에이트, 에틸-3-[N,N-디벤질아민옥시]프로파노에이트, 1,6-헥사메틸렌-비스[3-(N,N-디벤질아민옥시)프로파노에이트], 메틸-[2-(메틸)-3-(N,N-디벤질아민옥시)프로파노에이트], 옥타데실-3-[N,N-디벤질-아민옥시]프로파노산, 테트라카시스[(N,N-디벤질아민옥시)에틸카보닐 옥시메틸]메탄, 옥타데실-3-[N,N-디에틸아민옥시]프로파노에이트, 3-[N,N-디벤질아민옥시]프로파노산 칼륨염 및 1,6-헥사메틸렌 비스[3-(N-알릴-N-도데실

아민옥시)프로파노에이트)와 함께 사용하여 수행할 수도 있다.

11. 기타 첨가제, 예를 들어, 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 광 증백제, 난연제, 대전방지제, 발포제 및 티오상승제(thiosynergist)(예:디라우릴티오디프로피오네이트 또는 디스테아릴티오디프로피오네이트).

또한, 장애 폐놀성 산화방지제도 종합체 조성을 중에 존재할 수 있다. 본 발명의 디포스파스피로운데칸을 사용하여 폐놀의 존재에 기인하는 색의 형성을 감소시킴으로써 종합체 보호를 증진시킬 수 있다. 이러한 폐놀성 산화방지제에는 n-옥타데실 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트, 네오펜탄테트라일 테트라카이스-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시-하이드로신나메이트), 디-n-옥타데실-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질-포스포네이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)-이소시아누레이트, 티오디에틸렌 비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 3,6-디-옥사옥타메틸렌, 비스(3-메틸-5-3급-부틸-하이드록시하이드로신나메이트), 2,6-디-3급-부틸-p-크레졸, 2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-3급-부틸페놀), 1,3,5-트리스-(2,6-디-메틸-4-3급-부틸-3-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,1,3-트리스-(2-메틸-4-하이드록시-5-3급-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리스-[2-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로신나몰옥시)-에틸]-이소시아누레이트, 3,5-디-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)-메시톨, 헥사-메틸렌 비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트), 1-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐리노)-3,5-디(옥틸디오)-2-급-트리아진, N,N'-헥사메틸렌-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로-신남아미드), 칼슘 비스(에틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트), 에틸렌 비스[3,3,-디(3-3급-부틸-4-하이드록시페닐)부티레이트], 옥틸 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질머캅토아세테이트, 비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로신나모일)하이드라지드 및 N,N'-비스-[2-(3,5-3급-부틸-4-하이드록시하이드로옥소신나모일옥시)-에틸]-옥스아미드, 바람직하게는 네오펜탄테트라일 테트라카이스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트), n-옥타데실 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시-벤질)벤젠, 1,3,5-트리스-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 2,6-디-3급-부틸-p-크레졸 또는 2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-3급-부틸페놀)이 포함된다.

예를 들어, 옥스아자포스포리딘과 같은 기타 첨가제가 추가로 또는 대체물로 존재할 수 있다.

유사하게는, 본 발명의 화합물은, 장애 아민 광 안정화제가 존재할 경우, 색형성을 방지하며, 이러한 장애 아민에는 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-2-n-부틸-2-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시-벤질)말로네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘에탄올과의 디메틸설크시네이트 종합체, 및 2,4-디클로로-6-옥틸아미노-2-급-트리아진과 N'-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌 디아민의 종합체가 포함된다.

본 발명에 따라, 본 발명의 디포스파스피로운데칸 또는 본 발명의 방법의 생성물을 제품으로 성형시키기 전에 또는 성형시키는 동안에 어느 때에라도 종합체에 가할 수 있으며, 당해 기술분야에 공지된 방법, 예를 들어, 예비훈합 또는 성형 장치 속으로 직접 도입시키는 방법 등의 다양한 방법으로 종합체와 배합할 수 있다.

또한, 본 발명은 하기에 기술한 특정 양태를 참고로 하여 이해될 수 있으며, 이는 종합체 안정화 또는 가수분해 내성과 같은 본 발명의 측면을 증명하거나 비교를 위한 근거를 제시함으로써 본 발명의 다양한 측면을 기술하기 위해 제시된 것이다.

[특정 양태]

측정하고자 하는 경우, 산 값은 하기 방법 중의 하나를 이용하여 측정한다. 별도의 지시가 없는 경우, 나트륨 부록사이드 방법이 모든 실시예에서 산 값을 측정하는데 사용된다.

[수산화 칼륨 방법]

브로모티몰(1-부탄올 중의 0.1%) 지시약 용액을 250mI들이 엘렌마이어 플라스크중의 1-부탄올 100mI에 가한다(4 내지 6방울). 부탄올을 0.02N 메탄올성 KOH[무수 시약 등급 메탄올중의 KOH 1.32g(ACS, 85%)을 11로 희석시켜 표준 0.1N HCl에 대해 표준화시킨다]로 pH 7의 청녹색 종말점까지 중화시킨다. 시험할 샘플을 0.1g에 가장 가깝게 청량하여 플라스크에 가한다. 샘플이 고체일 경우, 플라스크의 내용물을 샘플을 가하기 전에 176°F(80°C)로 약간 가온한다. 사용되는 적당한 샘플 중량은 하기 표로부터 측정한다.

[표 1]

사용되는 중량	측정된 산값
20g	0.1 미만
5g	0.1 내지 2.0
1g	2.0 이상

샘플을 가한 후, 플라스크를 교반시켜 샘플을 용해시킨 후, 플라스크의 내용물을 즉시 0.02N KOH(위에 기술함)로 청녹색 종말점까지 적정한다.

[나트륨 부톡사이드 방법]

브로모티몰 블루 지시약(0.1%)을 상기 기술한 바와 같이 제조한다. 시험할 물질의 샘플을 2g을 250ml 엘렌마이어 플라스크 속에서 0.0g에 가장 가깝게 청량한다. 메틸렌 클로라이드(75ml)를 다른 엘렌마이어 플라스크에 가한 후, 브로모티몰 지시약 용액 4 내지 6방울을 가하고, 수득된 용액을 0.02N 나트륨 부톡사이드(나트륨 금속 0.46g을 무수 부탄올 중에 용해시키고, 11로 희석시켜 0.01N HCl에 대해 표준화시킨다)로 pH 7의 청녹색 종말점까지 중화시킨다. 이어서, 중화된 메틸렌 클로라이드 용액을 샘플을 함유하는 플라스크에 가하고, 교반시켜 샘플을 용해시킨다. 수득된 용액을 즉시 0.02N 나트륨 부톡사이드(위에 기술한 바와 같이 제조됨)로 청녹색 종말점까지 적정한다.

이 방법에서의 산 값은 하기 식으로부터 수득된다.

$$\text{산값} = \frac{(M)(N)(56.1)}{S}$$

(시약 mg/샘플 g)

상기식에서,

M은 적정중 소비된 적정용 시약의 ml이고,

N은 적정용 시약의 노르말 농도이며,

S는 샘플의 중량(g)이다.

실시예 1은 당해 기술 분야에 공지된 방법으로 3,9-비스(2,4,6-트리-3급-부틸펜옥시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸을 제조하는 방법을 설명한다.

[실시예 1]

2,4,6-트리-3급-부틸페놀 210.1g(800mmol), 3,9-디클로로-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸 105.9g(400mmol) 및 트리에틸아민 118ml(847mmol)의 혼탁액을 클로로벤젠 200ml에 용해시키고, 환류시킨 다음 질소 대기하에 46시간 동안 기계적으로 교반시킨다. 수득된 암갈색 혼탁액을 클로로벤젠 500ml로 희석시키고, 여과시켜 반응중 생성된 트리에틸아민 하이드로클로라이드를 제거한다. 여액을 냉각시키면, 습윤 결정 214g이 수득된다. 결정을 트리에탈아민 소량(5용적% 미만)을 함유하는 툴루엔으로부터 재결정화시킨다. 생성물을 여과에 의해 분리하여 비스(2,4,6-트리-3급-부틸펜옥시)-테트라옥사-디포스파스피로운데칸 76.2g

(수율 26%)을 융점이 253.5 내지 256°C이고 산값이 3.0(KOH-메탄올 방법, 위에 기술한 바와 같다)인 결정으로서 수득한다. 소량의 트리에틸아민을 함유하는 툴루엔으로부터 추가로 재결정화시켜 목적하는 생성물 48.8g(수율 1%)을 융점이 250 내지 255°C이고 산값이 0.99인 백색 결정형 고체로서 수득한다. IR, nmr 및 질량 스펙트럼으로 생성물의 구조를 확인한다.

실시예 2는 본 발명의 방법의 디클로로펜타이트 경로의 양태에 의한 비스(2,4,6-트리-3급-부틸펜옥시)-테트라옥사-디포스파스피로운데칸의 제조방법을 예시한다.

[실시예 2]

아르곤 대기하에 트리-n-부틸아민 382ml중의 2,4,6-트리-3급-부틸페놀 120.3g(458mmol)의 교반 용액에 3,9-디클로로-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸 60.7g(229mmol)을 가한다. 이어서, 혼탁액을 가열하고 아르곤하에 내부 온도 110°C에서 8시간 동안 교반시킨다. 수득된 혼탁액을 실온으로 냉각시키고, 이소프로필 알콜 400ml를 가한다. 고체를 진공 여과시켜 분리하고, 펀넬상에서 이소프로필 알콜 추가의 11로 세척한 후 n-헵탄 11로 다시 세척하여 목적하는 디포스파스피로운데칸 145.4g(이론치 수율의 89%)을 융점이 253 내지 254°C이고 산값이 0.92인 백색 분말로서 수득한다. 이 생성물을 표준 방법으로 확인한다. 이에 따르면, 본 발명의 방법에 따르는 상기 방법은 실시예 1의 선행 기술 방법과 비교하여 개선된 생성물 수율을 제공하는 것으로 보인다.

실시예 3은 본 발명의 방법의 또 다른 양태인 디클로리다이트 경로의 양태로 비스(2,4,6-트리-3급-부틸펜옥시)-테트라옥사-디포스파스피로운데칸을 제조하는 방법을 나타낸다

[실시예3]

방수욕중의 삼염화인 73.0g(530mmol)에 트리에틸아민 16.9g(170mmol)을 서서히 가한다. 혼합물을 10분 동안 교반시킨후, 2,4,6-트리-3급-부틸페놀 35.0g(130mmol)을 계속 냉각시키면서 20분에 걸쳐 7.0g 분액으로 나누어 가한다. 2,4,6-트리-3급-부틸페놀의 첨가를 완결한 후, 반응 혼합물을 환류하에 3.5시간 동안 가열하고 실온으로 냉각시킨다. 반응 혼합물을 헵탄 200ml로 희석시키고, 냉각시켜 여과한다. 여과 케이크를 헵탄 80ml로 2회(2×80) 세척한다. 합한 유기 여액을 진공하에 농축시켜 융점이 81 내지 86°C인 고체 생성물을 디클로리다이트 48.2g(이론치 수율의 99%)을 수득한다. 이 반응을 툴루엔 용매 중에서 수행할 경우에도 유사한 결과가 수득된다.

다음 단계에서, 2,4,6-트리-3급-부틸페닐포스포로디클로리다이트 47.0g(130mmol) 및 툴루엔 80ml의 혼합물을 팬타에리트리를 48.8g(260mmol)에 가한다. 백색 침전물의 생성되면서 55°C로 발열한다. 1시간 동안 교반시킨 후, 실온으로 복귀한 반응 혼합물을 진공하에 여과시키고, 여과 케이크를 이소프로필 알콜 50ml로 4회(4×50) 세척한다. 수득된 여과 케이크를 건조시켜 목적하는 디포스파스피로운데칸 33.2g(이론치 수율의 71%)을 융점이 253 내지 257°C이고 산값이 0.31인 백색 고체로서 수득한다. 이 생성물을 표준 방법으로 확인한다. 이에 따르면, 본 발명의 방법에 따른 실시예 3의 방법이 실시예 1의 선행 기술 방법과 비교하여 개선된 생성물 수율을 제공함을 확인할 수 있다.

[실시예 4 내지 13]

다른 스피로사이클릭 화합물(실시예 4 내지 8)을 실시예 1의 2,4,6-트리-3급-부틸페놀을 동일한 몰 비율의 다른 페놀로 대체하여 합성한다. 또한, 다른 스피로사이클릭 화합물(실시예 9 내지 12)를 실시예 2의 2,4,6-트리-3급-부틸페놀을 동일한 몰 비율의 다른 페놀로 대체하여 합성한다. 이들 페놀은 하기와 같다.

실시예	페놀
4	2,6-디-3급-부틸페놀
5,9	2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀
6,10	2,6-디-3급-부틸-4-에틸페놀
7,11	2,6-디-3급-부틸-4-2급-부틸페놀
8,12	2,6-디-3급-부틸페놀

표 2에 나타낸 유사한 디포스파스피로운데칸의 합성을 하나 이상의 표준방법(예:융점, IR, nmr 및 질량스펙트럼)으로 확인한다. 이렇게 제조된 화합물을 하기 실시예에서 논의하는 시험에 사용한다.

편의를 위해, 실시예 1,4 내지 12의 디포스파스피로운데칸 생성물을 하기에 나타낸 바와 같이 표시한다[모두 3,9-비스(디 또는 트리-알킬펜옥시-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5,5]운데칸이다. 그러나, 펜옥시 잔기위의 알킬 치환된 곳을 제외한 모든 번호는 편의상 생략한다].

치환된 3,9-비스(2,6-디-3급-부틸-4-알킬펜옥시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5,5]운데칸의 수분 민감성

[치환된 수분 민감성]

표 2의 스피로사이클릭 디포스파이트 및 TBPP[트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트, 당해 기술 분야에 공지된 비사이클릭 포스파이트 안정화제]의 수분 민감성을 주위 실험 온도(약 70°F)에서 약 80% 상대 습도로 조절된 대기실 내에 화합물을 위치시킴에 의해 조사한다. 샘플을 대기실 내에 유지시키고, 시간에 따른 중량 증가 및 산값(AV)의 증가를 조사한다(중량 증가는 화합물의 흡습성의 척도이고 샘플 가수분해를 나타낼 수 있는 반면, 산값의 증가는 샘플중에 발생하는 약간의 가수분해의 척도이다). 화합물의 수분에 노출되는 동안 1중량% 증가하는데 필요한 시간을 실패점(failure point)으로서 지정한다. 결과는 하기 표 3에 나타낸 바와 같다. 산값은, 샘플을 대기실 중에 놓기전(초기 AV로 표시) 및 샘플이 1중량% 증가된 후(최종 AV로 표시) 모두에서 Na-부록사이드/메틸렌 클로라이드 방법으로 측정한다. 표 3의 데이터는, 본 발명의 방법에 따른 방법으로 제조된 디포스파스피로운데칸 조성물이 당해 기술분야에 공지된 방법으로 제조된 조성물과 비교하여 개선된 수분 특성을 나타낼 수 있음을 나타낸다.

[실시예 14]

실시예 2의 방법을, 존재하는 2,4,6-트리-3급-부틸페놀(mol을 기준으로 클로로펜타이트에 대해 2.0 내지 2.2) 및/또는 트리-n-부틸아민(mol을 기준으로 클로로펜타이트에 대해 3.0 내지 6.0)의 상대량을 약간 변화시켜 11회 반복한다. 그후, 이들 반응 생성물을 위에 기술한 조건하에 습윤 환경에서 2,000시간 동안 숙성시켜 생성물의 수분 민감성에 관한 방법의 일관성을 증명한다. 시험할 11개의 샘플에 있어서, 평균 초기 AV는 1.6(최고 5.08 및 최저 0.37)이다. 숙성 기간동안 이들 샘플은 평균 0.7중량%(최저 0.2% 및 최고 1.13%) 증가한다. 이들 샘플의 평균 최종 AV는 5(최저 1.6 및 최고 12.4)이다. 2,6-디-3급-부틸-4-2급-부틸페놀로부터 제조된 화합물 E의 추가의 제제를 본 연구에서 또한 숙성시킨다. 이 샘플의 초기 AV는 0.34이며, 2,000시간 동안 1.7중량%가 증가되고, 최종 AV는 18.30이다.

[실시예 15 내지 21]

화합물 A 및 화합물 E를 각각 실시예 1 및 7의 방법에 따라 제조한다. 본 발명의 디포스파스피로운데칸의 한가지 양태에 따르는 화합물 E, 및 본 발명의 양태에 따르지 않는 TBPP 및 화합물 A를 옥타데실 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트 300ppm 및 칼슘 스테아레이트 500ppm을 함유하는 LLDPE 중에서 시험한다. 이 시험의 결과를 하기 표 4에 나타낸다.

이들 및 후속 실시예에서, 분말화된 칼슘 스테아레이트 및 디포스파스피로운데칸(및 존재하는 다른 첨가제)을 45분 동안 투불라(Turbula) 혼합기에서 건식 혼합시킴으로써 수지 종으로 훈입시킨다. 건식 훈입된 수지 혼합물을 매독스(Maddox) 혼합기가 장착된 2-단계 스크류가 장착된 1-inch 단일 스크류를 통해 525°C의 저장 온도에서 압출시킨다. 압출물을 펠렛화시킨 다음, 총 7회 압출을 위해 재압출시킨다. 첫번째, 세 번째, 다섯 번째, 및 일곱 번째 압출시에 물질을 모은다. 이들 샘플의 용융 유속을 ASTM 시험 방법 D-1238, 조건 E를 이용하여 측정한다.

통상적으로, LLDPE의 용융 유속은, 중합체가 전체 가교결합 반응에 의해 분해되어 용융 유속이 감소됨에 따라, 각 압출시마다 감소한다. 따라서, 안정화제의 효율은 연속 압출에 대해 이의 용융 유속을 측정하고 연속 압출의 용융 유속이 초기 압출의 용융 유속에 얼마나 가까운지를 측정함으로써 평가할 수 있다.

유지된 샘플의 색을, 헌터(Hunter) 비색계 및 이 장치의 사용을 위해 권유되는 표준 기술을 이용하고 각 압출의 첫번째 및 일곱 번째 샘플 사이의 엘로우니스인덱스(yellowness index:YI)변화를 비교하여 측정한다. 유지된 샘플 사이의 펠렛으로부터 330°F에서 압축 성형된, 직경이 1/8inch 내지 1/2inch인 디스크 상에서 색을 측정한다. 값이 높을수록 전개가 잘됨을 나타낸다.

이들 화합물을 함유하는 수지의 용융 유속 및 색 시험의 결과를 하기 표 4에 나타낸다. 수지중 디포스파스피로운데칸의 부하량은 수지 100부당의 부로 나타낸다. 첫번째, 세 번째, 다섯 번째 및 일곱 번째는 샘플을 취한 조성물의 압출 횟수를 나타낸다.

[실시예 22 내지 28]

TBPP 및 실시예 1 및 7에 따라 제조된 화합물 A 및 화합물 E에 대한 추가의 시험을 헤르쿨레스(Hercules)사로부터 구입가능한 프로팩스(Profax) 6501 폴리(프로필렌) 수지를 이용하여 수행한다. 시험할 조성물은 펜타에리트리톨 테트라카이스[3-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트] 0.025phr 및 Ca 스테아레이트 0.05phr을 포함한다. 존재하는 첨가제 화합물의 양 및 결과는 하기 표 5에 나타내었다.

상기 실시예는 본 발명의 다양한 측면을 설명하기 위해 제시된다. 본 발명은 하기 특허청구범위에 의해 서만 한정되고, 기술된 특정 양태 또는 파라미터의 범위내로 제한되지 않으며, 이들 기술의 변형은 본 발명의 기술 분야의 숙련가에게 명백해질 것이다.

[표 2]

화합물	실시예	명칭
A	1,2	비스(2,4,6-트리-3급-부틸펜옥시)-테트라옥사-디포스파스피로운데칸
B	4	비스(2,6-디-3급-부틸펜옥시)-테트라옥사-디포스파스피로운데칸
C	5,9	비스(2,6-디-3급-부틸-4-메틸펜옥시)-테트라옥사-디포스파스피로운데칸
D	6,10	비스(2,6-디-3급-부틸-4-에틸펜옥시)-테트라옥사-디포스파스피로운데칸
E	7,11	비스(2,6-디-3급-부틸-4-2급-부틸펜옥시)-테트라옥사-디포스파스피로운데칸
F	8,12	비스(2,4-디-3급-부틸펜옥시)-테트라옥사-디포스파스피로운데칸

[표 3]

실시예	화합물	1중량%	증가까지의 시간	초기 AV	최종 AV
1	A		1674	0.23	4.70
2	A		>2200	1	--
4	B		96	0.54	3.32
5	C		66	0.26	21.60
9	C		1500	1.25	16
6	D		72	2.55	9.5
10	D		407	0.22	8.5
7	E		216	0.13	7
11	E		947	0.85	14.2
8	F		66	1.06	14.2
12	F		336	0.53	4.3
13	TBPP		>1200	0.21	0.96

[표 4]

실시예	화합물	양(phr)	용융유속(g/10분)			색(YI)	
			첫번째	세번째	다섯번째	첫번째	다섯번째
15	-	-	1.59	0.98	0.75	15.13	19.55
16	A	0.04	2.04	1.27	0.93	12.63	14.90
17	A	0.07	1.98	1.87	1.62	11.90	13.39
18	E	0.04	1.98	1.53	0.93	12.59	15.63
19	E	0.07	1.94	1.88	1.71	11.28	12.66
20	TBPP	0.04	1.64	1.19	0.86	13.44	18.57
21	TBPP	0.07	1.62	1.12	0.86	12.93	17.96

[표 5]

실시예	화합물	양(phr)	용융유속(g/10분)			색(YI)	
			첫번째	세번째	다섯번째	첫번째	다섯번째
22	--	-	5.7	12.4	19.4	8.9	9.78
23*	A	0.05	2.1	2.6	3.2	9.39	9.56
24*	A	0.0375	2.4	2.7	3.4	9.75	9.63
25	E	0.05	2.6	2.8	2.9	8.98	9.26
26	E	0.0375	2.0	3.0	4.2	8.04	9.47
27	TBPP	0.05	3.3	5.2	8.3	9.08	9.24
28	TBPP	0.0375	2.9	4.8	7.3	9.56	9.57

* 표는 4회의 상이한 실행으로부터 수득한 하기 값의 평균을 나타낸다.

[표 6]

실시예	화합물	양(phr)	용융유속(g/10분)			색(YI)	
			첫번째	세번째	다섯번째	첫번째	다섯번째
23	A	0.05	2.0	2.7	3.4	9.06	9.16
			2.6	2.8	3.4	9.37	9.50
			2.1	2.6	3.2	9.39	9.56
			2.1	2.3	2.7	9.25	9.56
24	A	0.0375	2.1	2.4	3.4	9.78	10.38
			2.4	2.7	3.4	9.75	9.63
			2.6	2.8	3.0	9.94	9.58
			2.8	2.9	3.2	9.37	9.83

(57) 청구의 범위

청구항 1

하이드록실 치환된 유기 화합물, 삼염화인 및 펜타에리트리톨을 반응시켜 유기 치환된 디포스파스피로운데칸을 생성시키며, 이때 이의 생성이 각각의 알킬 잔기에 3개 이상의 탄소원자를 갖는 트리-n-알킬아민의 존재하에 일어나도록 함을 특징으로 하여, 유기 치환된 디포스파스피로운데칸을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기 치환된 디포스파스피로운데칸이 반응 매질에 실질적으로 불용성인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 트리-n-알킬아민이 반응 매질에 실질적으로 가용성인 하이드로클로라이드 염을 갖는 아민인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 삼염화인과 펜타에리트리톨을 반응시켜 3,9-디클로로-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로운데칸을 생성시킨 다음, 하이드록실 치환된 유기 화합물과 반응시켜 유기 치환된 디포스파스피로운데칸을 생성시키는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 삼염화인과 하이드록실 치환된 유기 화합물을 반응시켜 포스포로디클로리다이트를 생성시킨 다음, 펜타에리트리톨과 반응시켜 유기 치환된 디포스파스피로운데칸을 생성시키는 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 트리-n-알킬아민의 n-알킬 잔기가 약 3 내지 약 10개의 탄소원자를 갖는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 아민이 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민 및 트리-n-펜틸아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 트리-n-알킬아민이 반응에 의해 생성된 염화수소의 물량 이상으로 존재하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 반응 매질이 필수적으로 트리-n-알킬아민으로 이루어진 방법.

청구항 10

제4항에 있어서, 유기 화합물이 지방족 알콜 또는 페놀인 방법.

청구항 11

제4항에 있어서, 3,9-디클로로-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로운데칸에 대한 유기화합물의 몰비가 약 2:1 내지 약 3:1인 방법.