

(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
 C08K 5/16

(45) 공고일자 2005년06월22일
 (11) 등록번호 10-0463815
 (24) 등록일자 2004년12월17일

(21) 출원번호 10-1997-0027682
 (22) 출원일자 1997년06월26일

(65) 공개번호 10-1998-0009352
 (43) 공개일자 1998년04월30일

(30) 우선권주장 96810461.2 1996년07월12일 독일(DE)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
 스위스 체하-4057 바젤 클라이스트라쎄 141

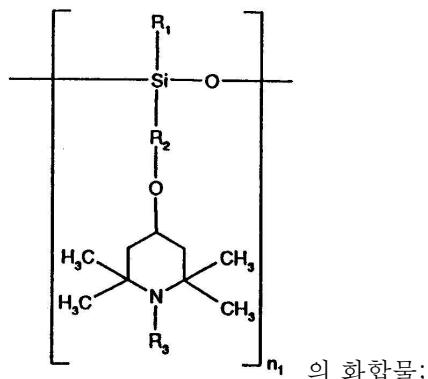
(72) 발명자 구구무스 프랑소와스
 스위스 4123 알슈빌 오첸가세 20

(74) 대리인 백덕열
 이태희

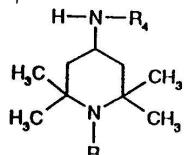
심사관 : 정진성

(54) 안정화제흔합물

요약



또는 (A2) 화학식 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{n'_2}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{n''_2}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{n'''_2}-\text{NH}_2$ 의 폴리아민을 염화 시아누르와 반응시켜 수득한



생성물을 화학식 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 의 화합물과 반응시켜 수득한 생성물;

B) 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 산화 아연, 수산화 아연 또는 아연 또는 마그네슘의 유기 염 또는 히드로탈사이트; 및

C) (C1) 자외선 흡수제 또는

(C2) 안료 또는

(C3) 자외선 흡수제 및 안료를 함유하며;

성분 A)가 상기 폴리아민을 염화 시아누르와 반응시켜 수득한 생성물을 상기 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아민과 반응시켜 수득할 수 있는 생성물이고, 성분 B)가 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘 또는 아연 또는 마그네슘의 유기 염 또는 히드로탈사이트인 경우는 제외한 안정화제 혼합물에 관한 것이다:

상기 식중에서,

R_1 은 C_1-C_{10} 알킬, C_5-C_{12} 시클로알킬, C_1-C_4 알킬-치환된 C_5-C_{12} 시클로알킬, 페닐 또는 C_1-C_{10} 알킬-치환된 페닐이고,

R_2 는 C_3-C_{10} 알킬렌이며,

R_3 은 수소, C_1-C_8 알킬, 0, OH, C_1-C_{18} 알콕시, C_5-C_{12} 시클로알콕시, $-CH_2CN$, C_3-C_6 알케닐, C_7-C_9 페닐알킬, 페닐 라디칼상에서 C_1-C_4 알킬에 의해 치환된 C_7-C_9 페닐알킬이거나; 또는 C_1-C_8 아실이고,

n_1 은 2 내지 50의 수이며,

n_2' , n_2'' 및 n_2''' 는 서로 독립해서 2 내지 12의 수이고,

R_4 는 수소, C_1-C_{12} 알킬, C_5-C_{12} 시클로알킬, 페닐 또는 C_7-C_9 페닐알킬이며; 또

R_5 는 R_3 에서 정의된 바와 같다.

안정화제 혼합물은 광 유발 분해로 부터 폴리올레핀을 안정화시키는데 유용하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 A) 특정의 입체 장애 아민 화합물, B) 마그네슘 화합물 또는 아연 화합물 및 C) 자외선 흡수제 및/또는 안료를 함유하는 안정화제 혼합물, 광 유도 분해로 부터 폴리올레핀을 안정화시키기 위한 안정화제 혼합물의 용도 및 이렇게 안정화된 폴리올레핀에 관한 것이다.

일부 안정화제 혼합물은 종래 기술, 예컨대 US-A-4 929 652호, US-A-5 037 870호, EP-A-290 388호, EP-A-468 923호 및 EP-A-690 094호에 이미 기재되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

다수의 안정화제계가 이미 존재하고 있지만 폴리올레핀의 광 안정성을 더욱 향상시킬 필요가 여전히 존재하였다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 A) (A1) 한개 이상의 하기 화학식(1)의 화합물; 또는 (A2) 하기 화학식(2)의 폴리아민을 염화 시아누르와 반응시켜 수득한 생성물을 하기 화학식(3)의 화합물과 반응시켜 수득한 생성물;

B) 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 산화 아연, 수산화 아연 또는 아연 또는 마그네슘의 유기 염 또는 히드로탈사이트; 및

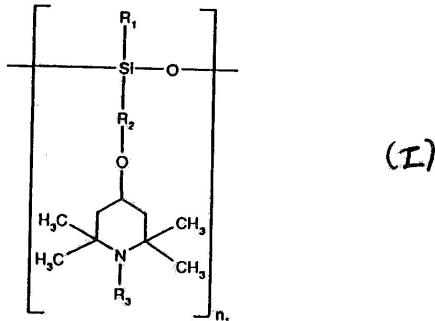
C) (C1) 자외선 흡수제 또는

(C2) 안료 또는

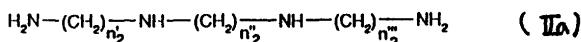
(C3) 자외선 흡수제 및 안료를 함유하며;

성분 A)가 화학식(2)의 폴리아민을 염화 시아누르와 반응시켜 수득한 생성물을 화합물과 반응시켜 수득할 수 있는 생성물이고, 성분 B)가 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘 또는 아연 또는 마그네슘의 유기 염 또는 히드로탈사이트인 경우는 제외한 안정화제 혼합물에 관한 것이다:

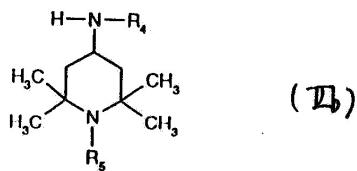
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 식중에서,

R₁은 C₁-C₁₀알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₁-C₄알킬-치환된 C₅-C₁₂시클로알킬, 페닐 또는 C₁-C₁₀알킬-치환된 페닐이고,

R₂는 C₃-C₁₀알킬렌이며,

R₃은 수소, C₁-C₈알킬, O, OH, C₁-C₁₈알콕시, C₅-C₁₂시클로알콕시, -CH₂CN, C₃-C₆알케닐, C₇-C₉페닐알킬, 페닐 라디칼상에서 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 C₇-C₉페닐알킬이거나; 또는 C₁-C₈아실이고,

n₁은 2 내지 50의 수이며,

n_{2'}, n_{2''} 및 n_{2'''}는 서로 독립해서 2 내지 12의 수이고,

R₄는 수소, C₁-C₁₂알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, 페닐 또는 C₇-C₉페닐알킬이며; 또 R₅는 R₃에서 정의된 바와 같다.

성분 A)가 화학식(2)의 폴리아민을 염화 시아누르와 반응시켜 수득한 생성물을 화합물과 반응시켜 수득할 수 있는 생성물이면, 성분 B)는 바람직하게는 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘 또는 아연 또는 마그네슘의 유기 염, 특히 아연 또는 마그네슘의 유기염이다.

12개 이하의 탄소원자를 갖는 알킬의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이차부틸, 이소부틸, 삼차부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1,1,3-트리메틸헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실 및 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실이다. R₁, R₃, R₄ 및 R₅의 바람직한 의미중의 하나는 C₁-C₄알킬이다. R₁, R₃ 및 R₅는 특히 메틸이고 또 R₄는 특히 부틸이다.

18개 이하의 탄소원자를 함유하는 알콕시의 예는 메톡시, 에톡시, 프로포록시, 이소프로록시, 부톡시, 이소부톡시, 펜톡시, 이소펜톡시, 헥속시, 헵톡시, 옥톡시, 대실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 헥사데실옥시 및 옥타데실옥시이다. C₆-C₁₂ 알콕시, 특히 헵톡시 및 옥톡시는 R₃ 및 R₅의 바람직한 의미중의 하나이다.

C₅-C₁₂ 시클로알킬의 예는 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 및 시클로도데실이다. C₅-C₈ 시클로알킬, 특히 시클로헥실이 바람직하다.

C₁-C₄ 알킬 치환된 C₅-C₁₂ 시클로알킬은 예컨대 메틸시클로헥실 또는 디메틸시클로헥실이다.

C₅-C₁₂ 시클로알콕시의 예는 시클로펜톡시, 시클로헥속시, 시클로헥톡시, 시클로옥톡시 및 시클로도데실옥시이다. C₅-C₈ 시클로알콕시, 특히 시클로펜톡시 및 시클로헥속시가 바람직하다.

C₁-C₁₀ 알킬에 의해 치환된 페닐은 예컨대 메틸페닐, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, 삼차부틸페닐 또는 노닐페닐이다.

비치환되거나 또는 페닐 라디칼에서 C₁-C₄ 알킬에 의해 치환된 C₇-C₉ 페닐알킬은 예컨대 벤질, 페닐에틸, 메틸벤질, 디메틸벤질, 트리메틸벤질 또는 삼차부틸벤질이다. 벤질이 바람직하다.

C₃-C₆ 알케닐의 예는 알릴, 2-메탈릴, 부테닐, 펜테닐 및 헥세닐이다. 알릴이 바람직하다. 위치 1의 탄소원자는 바람직하게는 포화된다.

C₁-C₈ 아실은 바람직하게는 C₁-C₈ 알카노일, C₃-C₈ 알케노일 또는 벤조일이다. 그 예는 포르밀, 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 펜타노일, 헥사노일, 옥타노일, 벤조일, 아크릴로일 및 크로토닐이다. 아세틸이 바람직하다.

3 내지 10개의 탄소원자를 갖는 알킬렌의 예는 프로필렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 2,2-디메틸트리메틸렌, 헥사메틸렌, 트리메틸헥사메틸렌, 옥타메틸렌 및 데카메틸렌이다. R₂는 바람직하게는 트리메틸렌이다.

n₁은 바람직하게는 2 내지 25의 수, 특히 2 내지 20 또는 2 내지 10이다. n_{2'}, n_{2''} 및 n_{2'''}는 서로 독립해서 바람직하게는 2 내지 4의 수이다.

R₃ 및 R₅는 서로 독립해서 바람직하게는 수소, C₁-C₄ 알킬, OH, C₆-C₁₂ 알콕시, C₅-C₈ 시클로알콕시, 알릴, 벤질 또는 아세틸이고, 특히 수소 또는 메틸이다. R₅는 C₆-C₁₂ 알콕시 또는 C₅-C₈ 시클로알콕시일 수 있다.

성분(A1)으로 기재된 화합물은 주로 공지되어 있고(일부 경우, 시판되고 있으며) 또 공지 방법, 예컨대 US-A-5 051 458호, US-A-5 514 738호, US-A-4 477 615호 및 Chemical Abstracts CAS No. 136 504-96-6에 기재된 방법에 따라서 제조될 수 있다.

성분(A2)로 기재된 화합물은 공지 방법과 유사하게, 예컨대 화학식(2)의 폴리아민을 무수 탄산 리튬, 탄산 나트륨 또는 탄산 칼륨 존재하의 1,2-디클로로에탄, 톨루엔, 크실렌, 벤젠, 디옥산 또는 삼차 아밀 알코올과 같은 유기 용매중, -20°C 내지 +10°C, 바람직하게는 -10°C 내지 +10°C, 특히 0°C 내지 +10°C의 온도에서 2 내지 8시간 동안 반응 시킨 다음 생성한 생성물을 화학식(3)의 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아민과 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다. 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아민 및 화학식(2)의 폴리아민의 몰비는 예컨대 4:1 내지 8:1이다. 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아민의 양은 한꺼번에 또는 몇시간 간격당 수회에 걸쳐 부가될 수 있다.

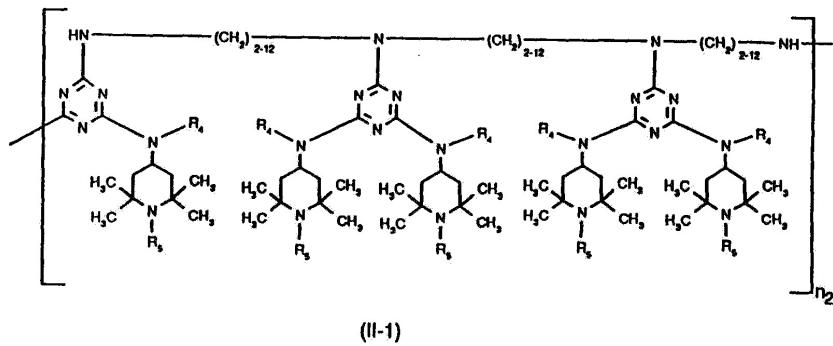
화학식(2)의 폴리아민: 염화 시아누르: 화학식(3)의 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아민의 몰비는 바람직하게는 1:3:5 내지 1:3:6이다.

이하의 실시예는 성분(A2)의 바람직한 화합물을 제조하는 한가지 방법을 예시한다.

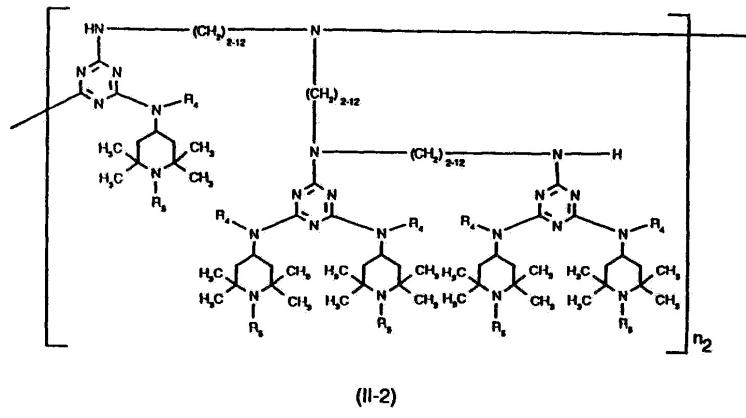
실시예: 23.6 g (0.128몰)의 염화 시아누르, 7.43 g (0.0426몰)의 N,N'-비스[3-아미노프로필]에틸렌디마민 및 18g (0.13몰)의 무수 탄산 칼륨을 250 ml의 1,2-디클로로에탄중에서 교반하면서 5°C에서 반응시켰다. 이 혼합물을 실온에서 4시간 더 가온시켰다. 27.2 g (0.128 몰)의 N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)부틸아민을 부가하고, 생성한 혼합물을 60°C에서 2 시간 동안 가온시켰다. 18g(0.13몰)의 무수 탄산 칼륨을 부가하고, 그 혼합물을 60°C에서 6시간 동안 가온시켰다. 약간의 진공(200 밀리바아)하에서 증류시키는 것에 의해 용매를 제거하고 크실렌으로 대체하였다. 18.2 g(0.085몰)의 N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)부틸아민 및 5.2 g (0.13 몲)의 분쇄된 수산화 나트륨을 부가하고, 그 혼합물을 2 시간 동안 환류시키며 12시간 후 반응중에 형성된 물을 공비 증류에 의해 제거하였다. 혼합물을 여과하였다. 용액을 물로 세척하고 Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 증발시키고 그 잔류물을 진공중 (0.1 밀리바아), 120 내지 130°C에서 건조시켰다. 소망하는 화합물을 무색 수지로서 수득하였다.

일반적으로, 성분(A2)는 하기 화학식(4), (5) 또는 (6)의 화합물로 표시될 수 있다. 이들 세개 화합물의 혼합물 형태일 수도 있다:

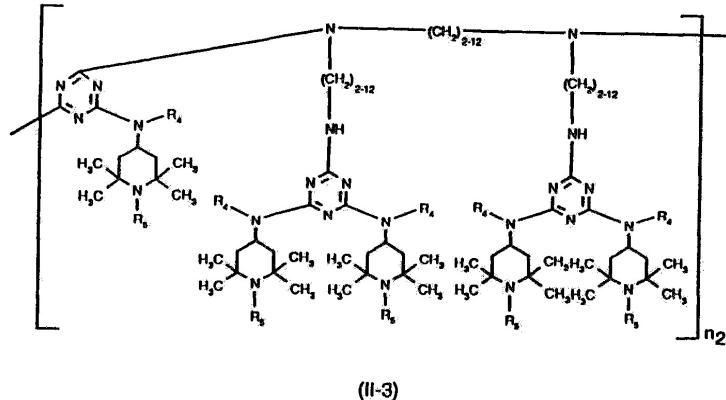
[화학식 4]



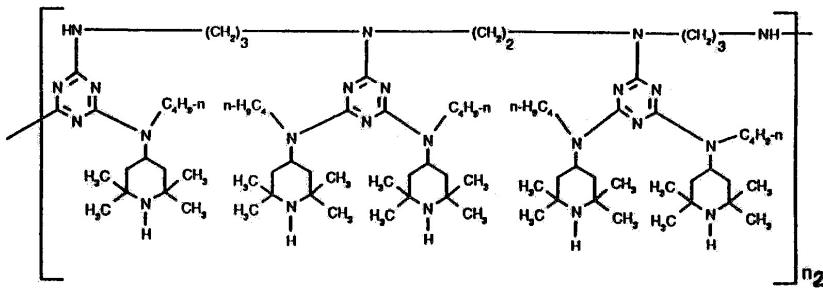
[화학식 5]



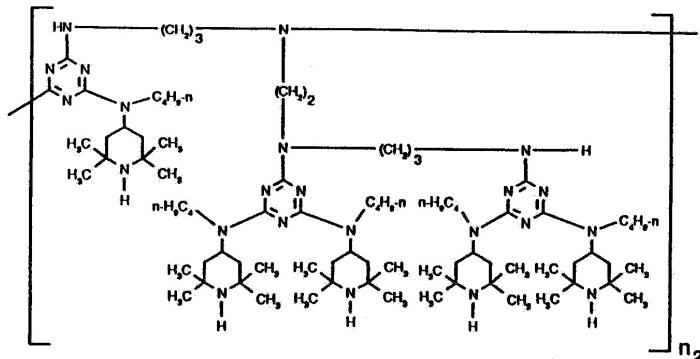
[화학식 6]



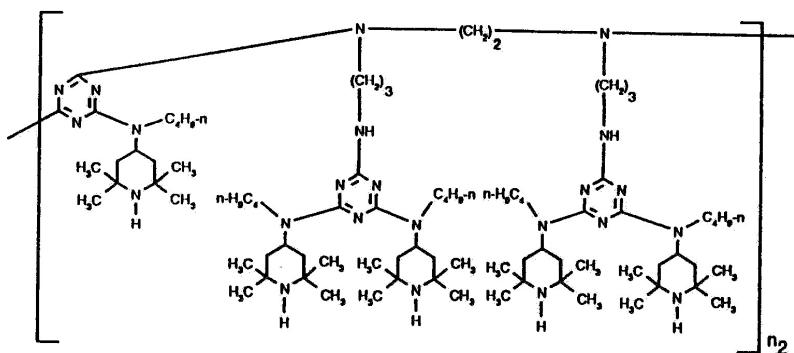
화학식(4)의 바람직한 의미는 다음과 같다:



화학식(5)의 바람직한 의미는 다음과 같다:



화학식(6)의 바람직한 의미는 다음과 같다:



상기 화학식(4) 내지 (6)에서, n_2 는 바람직하게는 1 내지 20이다.

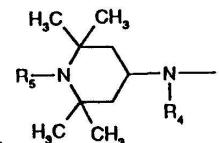
성분(A1)은 바람직하게는 [®]UVASIL 299 또는 [®]UVASIL 125이고 또 성분(A2)은 바람직하게는 [®]UVASORB HA88이다.

화학식(1), (4), (5) 및 (6)의 화합물에서 자유가를 포화시키는 말단 기의 의미는 이들의 제조에 이용된 방법에 따라 상이하다. 말단기는 화합물의 제조후에 변형될 수 있다.

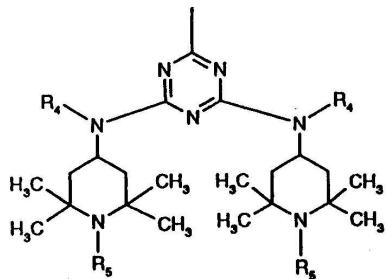
화학식(1)의 화합물에서, 실리콘 원자에 결합된 말단기는 예컨대 $(R_1)_3Si-O-$ 이고 또 산소에 결합된 말단기는 예컨대 $-Si(R_1)_3$ 일 수 있다.

화학식(1)의 화합물은 고리상 화합물 형태일 수 있고, n_3 이 3 내지 10의 수이면, 즉 구조식에 도시된 자유가는 직접 결합을 형성한다.

화학식(4), (5) 및 (6)의 화합물에서, 트리아진 라디칼에 결합된 말단기는 예컨대 Cl 또는



기이며 또 아



미노 라디칼에 결 결합된 말단 기는 예컨대 수소 또는

기이다.

본 발명의 바람직한 구체예는 성분 A)가 한개 이상의 화학식(1)의 화합물인 안정화제 혼합물에 관한 것이다.

바람직한 안정화제 혼합물은,

R₁이 C₁-C₄알킬, C₅-C₈시클로알킬 또는 페닐이고,

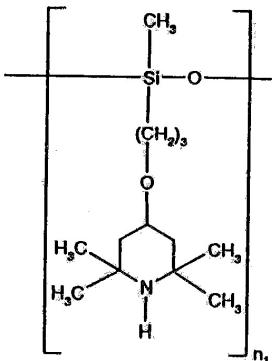
R₂가 C₃-C₆알킬렌이며,

n₁이 2 내지 25의 수이고,

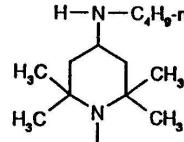
n_{2'}, n_{2''} 및 n_{2'''}가 서로 독립해서 2 내지 4의 수이며, 또

R₄가 C₁-C₄알킬인 혼합물이다.

특히 바람직한 안정화제 혼합물은 화학식(1)의 화합물이



식중, n₁이 2 내지 20의 수임)이고; 화학식(2)의 화합물이



$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ 이며 또 화학식(3)의 화합물이 인 혼합물이다.

성분 B)에 정의된 아연 또는 마그네슘의 유기 염은 MeL_2 의 화합물인 것이 바람직하다. 식중, Me는 아연 또는 마그네슘이고 또 L은 유기산 또는 에놀의 음이온이다. 유기 산은 예컨대 술폰산, 술핀산, 포스폰산 또는 포스핀산일 수 있지만, 바람직하게는 카르복시산이다. 산은 지방족, 방향족, 지방방향족 또는 시클로지방족일 수 있고; 쥐纱 또는 측쇄일 수 있으며; 히드록시 또는 알콕시기에 의해 치환될 수 있고; 포화 또는 불포화될 수 있으며 또 1 내지 24개 탄소원자를 함유하는 것이 바람직하다.

상기 유형의 카르복시산의 예는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 카프로인산, 2-에틸카프로인산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 베헨산, 올레산, 젖산, 리시놀레산, 2-에톡시프로피온산, 벤조산, 살리실산, 4-부틸벤조산, 톨루일산, 4-도데실벤조산, 페닐아세트산, 나프틸아세트산, 시클로헥산카르복시산, 4-부틸시클로헥산카르복시산 또는 시클로헥실아세트산이다. 카르복시산은 카르복시산의 공업적 혼합물, 예컨대 지방산의 공업적 혼합물 또는 알킬화 벤조산의 혼합물이다.

황 또는 인을 함유하는 유기 산의 예는 메탄술폰산, 에탄술폰산, α,α -디메틸에탄술폰산, n -부탄술폰산, n -도데칸술폰산, 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산, 4-노닐벤젠플론산, 4-도데실벤젠플론산 또는 시클로헥산술폰산, 도데칸술핀산, 벤젠플론산 또는 나프탈렌술핀산, 부틸포스폰산, 페닐포스폰산, 모노메틸 또는 모노에틸 페닐포스포네이트, 모노부틸 벤질포스포네이트, 디부틸포스핀산 또는 디페닐포스핀산이다.

L 이 에놀레이트 음이온이면, β -디카르보닐 화합물의 음이온 또는 α -아실페놀의 음이온인 것이 바람직하다. β -디카르보닐 화합물의 예는 아세틸아세톤, 벤조일아세톤, 디벤조일메탄, 에틸 아세토아세테이트, 부틸 아세토아세테이트, 라우릴 아세토아세테이트 또는 α -아세틸시클로헥사논이다. α -아실페놀의 예는 2-아세틸페놀, 2-부티로일페놀, 2-아세틸-1-나프톨, 2-벤조일페놀 또는 살리실알데히드이다. 에놀레이트는 바람직하게는 5 내지 20개의 탄소원자를 갖는 β -디카르보닐 화합물의 음이온이다.

바람직한 히드로탈사이트는 $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\cdot\text{CO}_3\cdot3.5\text{H}_2\text{O}$ (®DHT-4A, ®Kyowa Chemical Industries Co. Ltd.)이다.

성분 B)의 바람직한 예는 아세트산 마그네슘, 라우르산 마그네슘 및 스테아르산 마그네슘, 포름산 아연, 아세트산 아연, 오에난트산 아연, 라우르산 아연 및 스테아르산 아연 및 아연 아세틸아세토네이트 및 마그네슘 아세틸아세토네이트이다.

본 발명의 바람직한 구체예로서 아연 또는 마그네슘의 유기 염인 성분 B)는 바람직하게는 1 내지 24개 탄소원자를 갖는 아세틸아세토네이트 또는 지방족 모노 카르복실레이트이다.

성분 C)중의 자외선 흡수제는 바람직하게는 2-(2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-히드록시벤조페논, 치환되거나 또는 비치환된 벤조산의 에스테르, 아크릴레이트, 옥사미드, 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 레조르시놀의 모노벤조에이트 또는 포름아미딘이다.

2-(2'-히드록시페닐)벤조트리아졸은 예컨대 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디삼차부틸-2'-히드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-4'-옥틸옥시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디삼차아밀-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(α , α -디메틸벤질)-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸의 혼합물, 2-(3'-삼차부틸-5'-(2-(2-에틸헥실옥시)-카르보닐에틸)-2'-히드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)-5-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-5'-(2-에틸헥실옥시)카르보닐에틸)-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀] 또는 2-[3'-삼차부틸-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)-2'-히드록시페닐]-2H-벤조트리아졸과 폴리프로필렌 클리콜 300의 에스테르 교환반응 생성물이며, 이때 R은 3'-삼차부틸-4'-히드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일페닐이다.

2-(3',5'-디삼차부틸-2'-히드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로-벤조트리아졸 및 2-(3',5'-디삼차아밀-2'-히드록시페닐)-벤조트리아졸이 바람직하다.

2-히드록시벤조페논은 예컨대 4-히드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리히드록시 또는 2'-히드록시-4,4'-디메톡시 유도체이다. 2-히드록시-4-옥틸옥시벤조페논이 바람직하다.

치환되거나 또는 비치환된 벤조산의 에스테르는 예컨대 4-삼차부틸-페닐살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일 레조르시놀, 비스(4-삼차부틸벤조일)레조르시놀, 벤조일 레조르시놀, 2,4-디삼차부틸페닐 3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 헥사데실 3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤조에이트 또는 2-메틸-4,6-디삼차부틸페닐 3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤조에이트이다.

2,4-디삼차부틸페닐 3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤조에이트 및 헥사데실 3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤조에이트가 바람직하다.

아크릴레이트는 예컨대 에틸 α -시아노- β,β -디페닐아크릴레이트, 이소에틸 α -시아노- β,β -디페닐아크릴레이트, 메틸 α -카르보메톡시신나메이트, 메틸 α -시아노- β -메틸-p-메톡시신나메이트, 부틸 α -시아노- β -메틸-p-메톡시-신나메이트, 메틸 α -카르보메톡시-p-메톡시신나메이트 또는 N-(β -카르보메톡시- β -시아노비닐)-2-메틸인돌린이다.

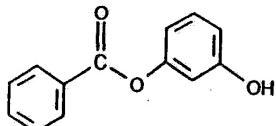
옥사미드는 예컨대 4,4'-디옥틸옥시옥사닐리드, 2,2'-디에톡시옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디삼차부톡사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디삼차부톡사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥사닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥사미드, 2-에톡시-5-삼차부틸-2'-에톡사닐리드 또는 이것과 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디삼차부톡사닐리드의 혼합물 또는 오르토- 및 파라-메톡시-이치환된 옥사닐리드의 혼합물 또는 오르토- 및 p-에톡시-이치환된 옥사닐리드의 혼합물이다.

2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진은 예컨대 2,4,6-트리스(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-히드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히들록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진,

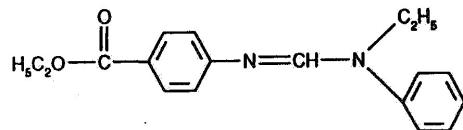
2-(2-히드록시-4-트리데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-부틸옥시-프로포시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸-1,3,5-트리아진, 2-[4-(도데실옥시/트리데실옥시-2-히드록시프로포시)-2-히드록시-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-도데실옥시-프로포시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-헥실옥시)페닐-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[2-히드록시-4-(3-부톡시-2-히드록시-프로포시)페닐]-1,3,5-트리아진 또는 2-(2-히드록시페닐)-4-(4-메톡시페닐)-6-페닐-1,3,5-트리아진이다.

2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 및 2-(2-히드록시-4-헥실옥시)페닐-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진이 바람직하다.

레조르시놀의 모노벤조에이트는 하기 식의 화합물이다:



포름아미딘은 예컨대 하기 식의 화합물이다:



성분 C)중의 자외선 흡수제는 특히 2-(2-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-히드록시벤조페논 또는 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진이다.

성분 C)는 바람직하게는 자외선 흡수제이다.

성분 C)중의 안료는 무기 또는 유기 안료일 수 있다.

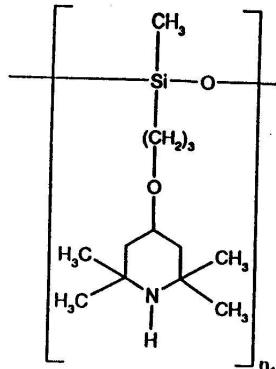
무기 안료의 예는 이산화 티탄, 산화 아연, 카본 블랙, 황화 카드뮴, 셀렌화카드뮴, 산화 크롬, 산화 철, 산화 납 등이다.

유기 안료의 예는 아조 안료, 안트라퀴논, 프탈로시아닌, 테트라클로로이소인돌린, 퀴나크리돈, 이소인돌린, 페릴렌, 피롤로파롤(피그멘트 레드 254) 등이다.

성분 C)중의 안료로서 "Gachter/Muller: Plastics Additives Handbook, 3rd Edition, Hanser Publishers, Munich Vienna New York", 647 내지 659 페이지, 11.2.1.1 내지 11.2.4.2 포인트에 기재된 모든 안료가 사용될 수 있다.

특히 바람직한 안료는 이산화 티탄이다.

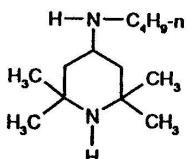
본 발명의 다른 바람직한 구체예는



A) 다음 식
n₁ 의 화합물

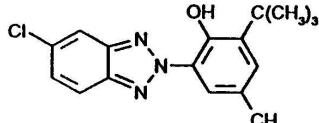
(식중에서, n₁은 2 내지 20의 수임) 또는 화학식

H₂N-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-NH₂ 의 폴리아민을 염화 시아누르와 반응시켜 수득한 생성물을 화학식



의 화합물과 반응시켜 수득한 생성물;

B) 마그네슘 스테아레이트 및



C) 화학식
의 화합물 또는 TiO₂를 함유하는 안정화제 혼합물이다.

본 발명에 따른 안정화제 혼합물은 폴리올레핀을 안정화시키기에 유용하다. 적합한 폴리올레핀의 예는 이하에 나타낸다.

1. 모노올레핀 및 디올핀의 중합체 예컨대, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부트-1-엔, 폴리-4-메틸페트-1-엔, 폴리소프렌 또는 폴리부타디엔, 뿐만 아니라 시클로올레핀(예컨대, 시클로펜텐 또는 노르보르넨)의 중합체, 폴리에틸렌(선택적으로 교차 결합될 수 있음), 예컨대, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 고밀도 및 고분자량 폴리메틸렌(HDPE-HMW), 고밀도 및 초고분자량 폴리에틸렌(HDPE-UHMW), 중간밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 측쇄 저밀도 폴리에틸렌(BLDPE).

폴리올레핀 즉, 앞 단락에서 예시된 모노올레핀의 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 다양하게, 특히 하기 방법에 의해 제조될 수 있다:

a)라디칼 중합 반응(정상적으로는 고압 및 고온하에서)

b)정상적으로는 주기율표의 IVb, Vb, VIIb 또는 VIII 금속족 1이상을 포함하는 촉매를 사용하는 촉매 중합반응. 이같은 금속은 일반적으로 1이상의 리간드, 예컨대 π- 또는 σ-배위될 수 있는 산화물, 할로겐화물, 알코올레이트, 에스테르, 에테르, 아민, 알킬, 알켄일 및/또는 아릴을 가진다. 이같은 금속 착물은 유리 형태이거나 기재(예컨대, 활성 염화 마그네슘, 염화 티탄(III), 알루미나 또는 산화 실리콘)상에 고정될 수 있다. 이같은 촉매는 중합반응 매질에서 가용성 또는 불용성을 가질 수 있다. 촉매를 중합반응에서 독립적으로 사용하거나 추가의 활성제(예컨대 금속이 주기율표 Ia, IIa 및/또는 IIIa의 원소인 금속 알킬, 금속 수소화물, 금속 알킬 할로겐화물, 금속 알킬 산화물 또는 금속 알킬옥산)를 사용할 수 있다. 활성제는 추가의 에스테르, 에테르, 아민 또는 실릴 에테르기를 사용하여 편리하게 개질될 수 있다. 상기 촉매 시스템을 일반적으로 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ(DuPont), 메탈로센 또는 단자리 촉매(SSC)라고 칭한다.

2. 1)이하에서 언급된 중합체의 혼합물 예컨대, 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합물(예컨대, PP/HDPE, PP/LDPE) 및 다양한 형태의 폴리에틸렌의 혼합물(예컨대, LDPE/HDPE).

3. 모노올레핀 및 디올레핀 서로간 또는 다른 비닐 단위체와의 공중합체, 예컨대 에틸렌/프로필렌 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과 이들의 혼합물, 프로필렌/부트-1-엔 공중합체, 프로필렌/이소부틸렌 공중합체, 에틸렌/부트-1-엔 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메틸펜тен 공중합체, 에틸렌/헵텐 공중합체, 에틸렌/옥тен 공중합체, 프로필렌/부타디엔 공중합체, 이소부틸렌/이소프렌 공중합체, 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/알킬 메트아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 및 일산화탄소와 이들의 공중합체 또는 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 이들의 염(이오노머), 뿐만 아니라 에틸렌과 프로필렌 및 디엔(예컨대, 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴-노르보르네)의 삼량체; 및 이같은 공중합체 간 그리고 이같은 공중합체와 상기 1)에서 언급한 중합체의 혼합물 예컨대, 폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 공중합체, LDPE/에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(EVA), LDPE/에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA 및 교대의 또는 마구잡이의 폴리알킬렌/일산화탄소 공중합체 및 다른 중합체(예컨대, 폴리아미드)와 이들의 혼합물.

따라서, 본 발명은 폴리올레핀 및 신규 안정화제 혼합물을 함유하는 조성물에도 관한 것이다.

1하에 수록한 폴리올레핀이 바람직하다. 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 뿐만 아니라 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌의 공중합체가 특히 바람직하다.

신규 안정화제 혼합물의 성분은 안정화될 물질에 개별적으로 부가될 수 있거나 또는 서로 혼합될 수 있다. 성분 (A)는 바람직하게는 0.01 내지 5%, 특히 0.05 내지 1%의 양으로 존재한다. 성분 (B)는 0.005 내지 1%, 특히 0.025 내지 0.2%의 양으로 존재하는 것이 바람직하고; 성분 (C1)은 0.01 내지 1%의 양으로 존재하는 것이 바람직하며; 성분 (C2)는 0.01 내지 10%의 양으로 존재하는 것이 바람직하고; 성분 (C3)은 0.01 내지 10%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. %는 안정화될 물질에 대하여 중량 %이다.

성분(C3)중의 자외선 흡수제 대 안료의 비는 바람직하게는 2:1 내지 1:10 이다.

성분 (A): (B)의 비는 바람직하게는 30:1 내지 1:30, 예컨대 20:1 내지 1:20 또는 20: 1 내지 1:10 이다.

성분 (A):(C₁)의 비는 바람직하게는 1:20 내지 30:1, 예컨대 1:10 내지 20:1 또는 1:5 내지 20:1 이다.

성분 (A): (C₂)의 비는 바람직하게는 1:30 내지 30:1, 예컨대 1:20 내지 20:1 또는 1:10 내지 10:1 이다.

성분 (A): (C₃)의 비는 바람직하게는 1:30 내지 30:1, 예컨대 1:20 내지 20:1 또는 1:10 내지 10:1 이다.

신규 안정화제 혼합물 또는 그의 개별 성분은 성형하기 전 또는 성형하는 동안 공지방법에 의해 또는 용해되거나 또는 분산된 화합물을 폴리올레핀에 부가하고 필요에 따라 용매를 증발시키는 것에 의해 폴리올레핀에 혼입될 수 있다. 신규 안정화제 혼합물의 개별 성분은 안정화될 물질에 분말, 과립 또는 마스터벳치 형태로 부가될 수 있으며 이를 성분들을 2.5 내지 25 중량% 농도로 함유한다.

필요에 따라, 신규 안정화제 혼합물의 성분은 폴리올레핀에 혼입되기 전에 서로 용융 혼합될 수 있다.

신규 안정화제 혼합물 또는 그의 성분은 중합하기 전 또는 중합하는 동안 또는 가교하기 전에 부가될 수 있다.

이렇게 안정화된 물질은 다양한 형태, 예컨대 필름, 섬유, 테이프, 성형 제품, 프로필 또는 도료, 접착제 또는 페티용 결합제로서 사용될 수 있다.

본 발명의 안정화된 폴리올레핀은 이하와 같은 다양한 통상의 첨가제를 추가로 함유할 수 있다:

1. 산화방지제

1.1. 알킬화 모노페놀, 예를들어 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 2-t-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디-시클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(a-메틸시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리시클로헥실페놀, 2,6-디-t-부틸-4-메톡시메틸페놀, 쥐쇄 또는 측쇄에서 분지된 노닐페놀 예컨대, 2,6-디-노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸-운데크-1'-일)-페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸-헵타데크-1'-일)-페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데크-1'-일)-페놀 및 이들의 혼합물.

1.2. 알킬티오메틸페놀, 예를들어 2,4-디-옥틸티오메틸-6-t-부틸페놀, 2,4-디-옥틸티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디-도데실티오메틸-4-노닐페놀.

1.3. 히드로퀴논 및 알킬화 히드로퀴논, 예를들어 2,6-디-t-부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-t-부틸-히드로퀴논, 2,5-디-t-아밀히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-t-부틸-히드로퀴논, 2,5-디-t-부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐 스테아레이트, 비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)아디페이트.

1.4. 토코페롤, 예를 들어 α-토코페놀, β-토코페놀, γ-토코페놀 및 이들의 혼합물 (비타민E)

1.5. 히드록시화 티오디페닐 에테르, 예를 들어 2,2'-티오비스(6-t-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-옥틸페놀), 4,4'-티오비스(6-t-부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-t-부틸-2-메틸페놀), 4,4'-티오비스(3,6-디-이차아밀페놀), 4,4'-비스(2,6-디메틸-4-히드록시페닐)디술피드.

1.6. 알킬리덴 비스페놀, 예를 들어 2,2'-메틸렌비스(6-t-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-t-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(a-메틸시클로헥실)-페놀], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-t-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(6-t-부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-(a-메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(a,a-디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-t-부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-t-부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-t-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-t-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-t-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-3-n-도데실머캅토부탄, 에틸렌글리콜비스[3,3-비스(3-t-부틸-4-히드록시페닐)부티레이트], 비스(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸-페닐)디시클로펜타디엔, 비스[2-(3'-t-부틸-2-히드록시-5'-메틸벤질)-6-t-부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트, 1,1-비스-(3,5-디메틸-2-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스(5-t-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-4-n-도데실머캅토부탄, 1,1,5,5-테트라(5-t-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)펜탄.

1.7. O-, N- 및 S-벤질 화합물, 예를 들어 3,5,3',5'-테트라-t-부틸-4,4'-디히드록시-디벤질 에테르, 옥타데실-4-히드록시-3,5-디메틸벤질머캅토아세테이트, 트리데실-4-히드록시-3,5-디-t-부틸벤질머캅토아세테이트, 트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)아민, 비스(4-t-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)디티오테레프탈레이트, 비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)술피드, 이소옥틸-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질 머캅토아세테이트.

1.8. 히드록시벤질화 말로네이트, 예를 들어 디옥타데실-2,2-비스(3,5-디-t-부틸-2-히드록시벤질)말로네이트, 디-옥타데실-2-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸벤질)-말로네이트, 디-도데실머캅토에틸-2,2-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)말로네이트, 비스-[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]-2,2-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)말로네이트.

1.9. 방향족 히드록시벤질 화합물, 예를 들어 1,3,5-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)페놀.

1.10. 트리아진 화합물, 예를 들어 2,4-비스(옥틸머캅토)-6-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페녹시)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페녹시)-1,2,3-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐에틸)-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐프로파오닐)헥사히드로-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디시클로헥실-4-히드록시벤질)이소시아누레이트.

1.11. 벤질 포스포네이트, 예를 들어 디메틸-2,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디에틸-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-3,5-디-t-부틸-4-히드록시-3-메틸벤질 포스포네이트, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질-포스폰산 모노에틸 에스테르의 칼슘 염.

1.12. 아실아미노페놀, 예를 들어 4-히드록시라우르아닐리드, 4-히드록시스테아르아닐리드, 옥틸 N-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)카르바메이트.

1.13. 1가 또는 다가 알코올과 β-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-프로파온산의 에스테르, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 티오디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

1.14. 1가 또는 다가 알코올과 β-(5-t-부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)-프로파온산의 에스테르, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 티오디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

1.15. 1가 또는 다가 알코올과 β-(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)-프로파온산의 에스테르, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 티오디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

1.16. 1가 또는 다가 알코올과 3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐 아세트산의 에스테르, 예를 들어 메탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 티오디에틸렌

글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과의 에스테르

1.17. β -(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산, 예를 들어 N,N'-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐프로피온산)헥사메틸렌디아민, N,N'-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)트리메틸렌디아민, N,N'-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-페닐프로피오닐)히드라진.

1.18. 아스코르브산 (비타민 C)

1.19. 아민 산화방지제, 예컨대 N,N'-디-이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-이차부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1,4-디메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-에틸-3-메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-디시클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(2-나프틸)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-시클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 4-(p-톨루엔솔팜오일)-디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-이차부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴디페닐아민, 4-이소프로포시디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-(4-t-옥틸페닐)-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸화 디페닐아민, 예컨대, p,p'-디-t-옥틸디페닐아민, 4-n-부틸아미노페놀, 4-부티릴아미노페놀, 4-노난오일아미노-페놀, 4-도데칸오일아미노페놀, 4-옥타데칸오일아미노페놀, 비스(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-t-부틸-4-디메틸아미노메틸페놀, 2,4'-디-아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸-4,4'-디-아미노디페닐메탄, 1,2-비스[(2-메틸페닐)아미노]에탄, 1,2-비스(페닐아미노)프로판, (o-톨릴)비구아니드, 비스[4-(1',3'-디메틸부틸)페닐]아민, t-옥틸화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노- 및 디알킬화 t-부틸/t-옥틸디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 도데실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 이소프로필/이소헥실페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 t-부틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디-히드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 폐노티아진, 모노 및 디알킬화 t-부틸/t-옥틸페노티아진의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 t-옥틸-페노티아진의 혼합물, N-알릴페노티아진, N,N,N',N'-테트라페닐-1,4-디아미노부트-2-엔, N,N-비스(2,2,6,6-테트라메틸-피페리드-4-일-헥사메틸렌디아민, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리드-4-일)세바케이트, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올.

2. UV 흡수제 및 광안정화제

2.1. 니켈 화합물, 예를 들어 적절한 경우 부가적인 리간드(예 : n-부틸아민, 트리에탄올아민 또는 N-시클로헥실디에탄올아민)가 있는 2,2'-티오-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀]의 니켈 착물(예컨대 1:1 또는 1:2 착물), 니켈 디부틸 디티오카르바메이트, 4-히드록시-3,5-디-t-부틸 벤질 포스폰산 모노알킬 에스테르(예 : 메틸 에스테르 또는 에틸 에스테르)의 니켈염, 케톡심(예 : 2-히드록시-4-메틸페닐 운데실케톡심)의 니켈 착물, 적절한 경우 부가적인 리간드가 있는 1-페닐-4-라우로일-5-히드록시 피라졸의 니켈 착물.

2.2. 입체 장애 아민, 예를 들어 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)숙시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) n-부틸-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질 말로네이트, 1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘과 숙신산의 축합 생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-t-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라카시스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄-테트라카르복시레이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라진), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-히드록시-3,5-디-t-부틸벤질)말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)숙시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-비스(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합 생성물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 4-헥사데실옥시 및 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메티렌디아민 및 4-시클로헥실아민-2,6-디-클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄 및 2,4,6-트리크로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 뿐만 아니라 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(CAS Reg. No.[136504-96-6]); N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-n-도데실숙신이미드, N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-n-도데실숙신이미드, 2-운데실-7,7,9,9-테트라메틸-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소-스피로[4.5]데칸, 7,7,9,9-테트라메틸-2-시클로운데실-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로[4.5]데칸 및 에피클로로히드린.

3. 금속 탈활성화제, 예를 들어 N,N'-디페닐옥사아미드, N-살리실랄-N'-살리실로일히드라진, N,N'-비스(살리실로일)히드라진, N,N'-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)히드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스(벤질리텐)옥살릴 디히드라지드, 옥사아닐리드, 이소프탈오일 디히드라지드, 세바코일 비스페닐히드라지드, N,N'-디아세틸아디포일 디히드라지드, N,N'-비스(살리실오일)옥살릴 디히드라지드, N,N'-비스(살리실오일)티오프로피오닐 디히드라지드.

4. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들어 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스-t-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라카시스(2,4-디-t-부틸페닐)4,4'-비페닐렌 디포스포

나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-t-부틸-12H-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-t-부틸-12-메틸-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-t-부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸-6-메틸페닐)에틸포스파이트.

5. 히드록실아민, 예를들어 N,N-디벤질히드록실아민, N,N-디에틸히드록실아민, N,N-디옥틸히드록실아민, N,N-디라우릴히드록실아민, N,N-디테트라데실히드록실아민, N,N-디헥사데실히드록실아민, N,N-디옥타데실히드록실아민, N-헥사데실-N-옥타데실히드록실아민, N-헵타데실-N-옥타데실히드록실아민, 수소화 수지로 부터 유도된 N,N-디알킬히드록실아민.

6. 니트론, 예를들어 N-벤질-알파-페닐-니트론, N-에틸-알파-메틸-니트론, N-옥틸-알파-헵틸-니트론, N-라우릴-알파-운데실-니트론, N-테트라데실-알파-트리데실-니트론, N-헥사데실-알파-펜타데실-니트론, N-옥타데실-알파-헵타데실-니트론, N-헥사데실-알파-헵타데실-니트론, N-옥타데실-알파-펜타데실-니트론, N-헵타데실-알파-헵타데실-니트론, N-옥타데실-알파-헥사데실-니트론, 수소화 수지아민으로부터 유도된 N,N'-디알킬히드록실아민으로부터 유도된 니트론.

7. 티오상승제, 예를들어 디라우릴 티오디프로피온에이트 또는 디스테아릴티오디프로피온에이트.

8. 과산화물분해 화합물, 예를들어 β -티오디프로핀산의 에스테르, 예컨대 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르, 머캅토벤즈이미다졸 또는 2-머캅토벤즈이미다졸의 아연염, 디부틸디티오카bam산 아연, 디옥타데실 디슬퍼드, 웬다에리트리톨 테트라키스(β -도데실메르캅토)프로피온에이트.

9. 염기성 공안정화제, 예를들어 멜라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이트, 우레아 유도체, 히드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리금속 및 알칼리토금속 염, 예컨대 스테아르산 칼슘, 스테아르산 아연, 베렌산 마그네슘, 스테아르산 마그네슘, 리시놀레산 나트륨, 팔미트산 칼륨, 피로카테콜산 안티몬 또는 피로카테콜산 주석.

10. 핵 생성제, 예를들어 무기물질(예;활석), 금속 산화물(예; 이산화 티탄 또는 산화마그네슘), 바람직하게는 알칼리 토금속의 인산염, 탄산염 또는 황산염; 유기 화합물(모노- 또는 폴리카르복시산) 및 이들의 염, 예컨대 4-t-부틸벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산, 숙신산 나트륨 또는 벤조산 나트륨; 중합성 화합물, 예컨대 이온성 공중합체("이오노머").

11. 충전재 및 강화제, 예를들어 탄산칼슘, 실리케이트, 유리 섬유, 유리구, 석면, 활석, 카울린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본블랙, 흑연, 나무 분말 및 기타 천연 생성물의 분말 또는 섬유, 합성 섬유.

12. 다른 첨가제, 예를들어 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 유동학적 첨가제, 촉매, 흐름-조절제, 광학 광택제, 내화방지제, 대전방지제 및 발포제.

13. 벤조푸라논 및 인돌리논, 예를들어 US-A-4 325 863호, US-A-4 338 244호, US-A-5 175 312호, US-A-5 216 052호, US-A-5 252 643호, DE-A-4 316 611호, DE-A-4 316 622호, DE-A-4 316 876호, EP-A-0 589 839호 또는 EP-A-0 591 102호에 개시된 것 또는 3-[4-(2-아세톡시에톡시)페닐]-5,7-디-t-부틸-벤조푸란-2-온, 5,7-디-t-부틸-3-[4-(2-스테아로일옥시에톡시)페닐]벤조푸란-2-온, 3,3'-비스[5,7-디-t-부틸-3-(4-[2-히드록시에톡시]-페닐)벤조푸란-2-온], 5,7-디-t-부틸-3-(4-에톡시페닐)벤조푸란-2-올, 3-(4-아세톡시-3,5-디메틸페닐)-5,7-디-t-부틸-벤조푸란-2-온, 3-(3,5-디메틸-4-페닐로일옥시페닐)-5,7-디-t-부틸-벤조푸란-2-온.

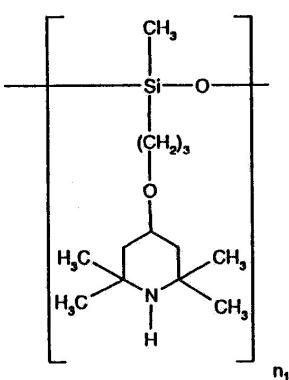
성분 A), B) 및 C) 대 통상의 첨가제의 중량비는 예컨대 1:0.1 내지 1:5이다.

본 발명은 또한 폴리올레핀을 광 유도 분해로 부터 안정화시키기 위한 신규 안정화제 혼합물의 용도에 관한 것이다.

이하의 실시예는 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 모든 %와 부는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

이하의 실시예 1 내지 13에서 사용된 안정화제

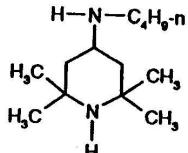
광 안정화제 (A-1):



n_1 의 평균치는 5.8 이다.

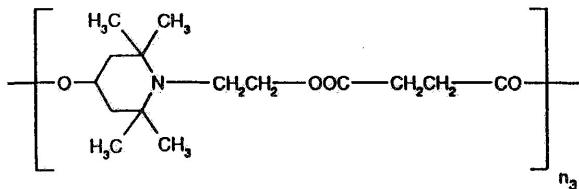
광 안정화제 (A-2):

화학식 $H_2N-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-NH_2$ 의 폴리아민과 염화 시아누르를 반응시켜 수득한 생성물을 화학식



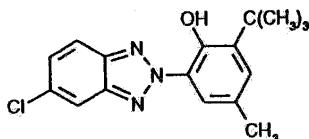
의 화합물과 반응시켜 수득할 수 있는 생성물.

광 안정화제 (A-3):

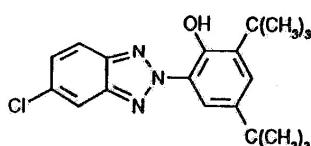


n_3 의 평균치는 5.1 이다.

자외선 흡수제 (C-1):



자외선 흡수제 (C-2):



실시예 1: 폴리프로필렌 사출성형된 플레이트에서 광 안정화 작용

100부의 폴리프로필렌 분말(용융 지수: 2.4 g/10분; 230°C 및 2.16 kg에서 측정)을 0.05부의 펜타에리트리틸 테트라카이스[β -(3,5-디삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 0.05부의 트리스[2,4-디삼차부틸페닐]포스파이트 및 표 1에 지시된 안정화제 혼합물과 드럼 혼합기중에서 혼합하고 200° 내지 220°C의 온도의 압출기에서 과립화시켰다. 생성한 과립을 240° 내지 260°C의 사출성형기에서 2 mm 두께의 쉬트로 사출성형시켰다.

이렇게 제조된 폴리프로필렌 쉬트를 PMMA-플레이트(PMMA=폴리메틸 메타크릴레이트)상에 장착하고 플로리다(45°남쪽, 직접)에서 노화시켰다. 일정 시간 간격마다 노화된 샘플의 카르보닐 흡수를 IR 분광광도계로 측정하였다. 0.5 카르보닐 흡수까지 걸린 노출 시간을 안정화제 혼합물의 보호 작용의 측도로 측정하였다.

표 1에 결과를 수록하였다.

[표 1]

안정화제 혼합물	*) 0.5 카르보닐 흡수까지 걸린 조사 에너지 kLy
0.05% (A-1), 0.2% 스테아르산 마그네슘 및 0.05% (C-1)	312
0.05% (A-2), 0.2% 스테아르산 마그네슘 및 0.05% (C-1)	260
대조: US-A-4, 929, 652호에 따른 안정화제 혼합물	
0.05% (A-3), 0.2% 스테아르산 마그네슘 및 0.05% (C-1)	234

*) 높은 값은 우수한 안정화 작용을 나타낸다.

표 1에 나타낸 데이터는 종래 기술로 부터 공지된 안정화제 혼합물에 비하여 본 발명에 따른 안정화제 혼합물의 우수성을 분명히 나타낸다.

실시예 2: 폴리프로필렌 볼록 공중합체 필름에서 광 안정화 작용

100부의 폴리프로필렌 볼록 공중합체 분말을 0.05부의 펜타에리트리틸 테트라카이스[3-(3,5-디삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 0.10부의 트리스(2,4-디삼차부틸페닐)포스파이트 및 표 2 및 3에 지시된 안정화제 혼합물과 함께 200°C의 브라벤더 플라스토그라프에서 10분간 균질화시켰다. 수득한 조성물을 가능한한 빨리 분쇄기로부터 제거하고 토글 프레스에서 압축시켜 두께 2 내지 3 mm의 쉬트를 생성하였다. 생성한 압축 성형물 조각을 절단하고 실험실용 작동압을 이용하여 260°C에서 6분간 2개의 높은 광택의 경질 알루미늄 호일 사이에서 압축시켜 0.5 mm 두께의 필름을 생성하고, 물로 냉각된 압축기에서 급냉시켰다. 0.5 mm 필름으로부터 60 mm x 25 mm 크기의 각 부분을 편평해내고 WEATHER-OMETER Ci 65 (블랙 패널 온도 63±2°C, 물 분무 없이)에서 노출시켰다. 이들 시편을 일정 간격으로 노출 장치로 부터 제거하고 IR 분광계로 카르보닐 함량에 대해 시험하였다. 노출시 카르보닐 흡광에서 증가는 중합체의 광산화 분해의 측도이며 기계적 특성에서 열화와 관련된 경험으로 부터 알 수 있다.

0.1의 카르보닐 흡광에 필요한 시간($T_{0.1}$ 측정)을 하기 표 2 및 3에 나타낸다.

[표 2]

안정화제 혼합물	$T_{0.1}$ 측정 (시간)
0.1% (A-1), 0.1% 스테아르산 마그네슘 및 0.5% TiO ₂	4530
0.1% (A-2), 0.1% 스테아르산 마그네슘 및 0.5% TiO ₂	3340

[표 3]

안정화제 혼합물	$T_{0.1}$ 측정 (시간)
0.1% (A-1), 0.1% 스테아르산 마그네슘 및 0.1% (C-2)	3680
0.1% (A-2), 0.1% 스테아르산 마그네슘 및 0.1% (C-2)	3200

실시예 4: 폴리프로필렌 볼록 동종중합체 필름에서 광 안정화작용

100부의 폴리프로필렌 동종중합체 분말을 0.05부의 펜타에리트리틸 테트라카이스[3-(3,5-디삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 0.05부의 트리스(2,4-디삼차부틸페닐)포스파이트 및 표 4에 지시된 안정화제 혼합물과 함께 200°C의 브라벤더 플라스토그라프에서 10분간 균질화시켰다. 수득한 조성물을 가능한한 빨리 분쇄기로부터 제거하고 토글 프레스에서 압축시켜 두께 2 내지 3 mm의 쉬트를 생성하였다. 생성한 압축 성형물 조각을 절단하고 실험실용 작동압을 이용하여 260°C에서 6분간 2개의 높은 광택의 경질 알루미늄 호일 사이에서 압축시켜 0.5 mm 두께의 필름을 생성하고, 물로 냉각된 압축기에서 급냉시켰다. 0.5 mm 필름으로부터 60 mm x 25 mm 크기의 각 부분을 편평해내고 WEATHER-OMETER Ci 65 (블랙 패널 온도 63±2°C, 물 분무 없이)에서 노출시켰다. 이들 시편을 일정 간격으로 노출 장치로 부터 제거하고 IR 분광계로 카르보닐 함량에 대해 시험하였다. 노출시 카르보닐 흡광에서 증가는 중합체의 광산화 분해의 측도이며 기계적 특성에서 열화와 관련된 경험으로 부터 알 수 있다.

0.1의 카르보닐 흡광에 필요한 시간($T_{0.1}$ 측정)을 하기 표 4에 나타낸다.

[표 4]

안정화제 혼합물	T _{0.1} 측정 (시간)
0.1% (A-1), 0.1% 스테아르산 마그네슘 및 0.5% TiO ₂	3360
0.1% (A-2), 0.1% 스테아르산 마그네슘 및 0.5% TiO ₂	2000

발명의 효과

본 발명에 따른 안정화제 혼합물은 광 유도 분해로 부터 폴리올레핀을 안정화시키는데 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

A) (A1) 한개 이상의 하기 화학식(1)의 화합물; 또는 (A2) 하기 화학식(2)의 폴리아민을 염화 시아누르와 반응시켜 수득한 생성물을 하기 화학식(3)의 화합물과 반응시켜 수득한 생성물;

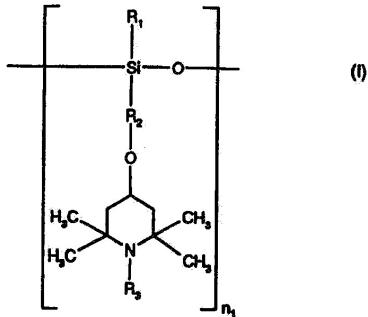
B) 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 산화 아연, 수산화 아연 또는 아연 또는 마그네슘의 유기 염 또는 히드로탈사이트; 및

C) (C1) 자외선 흡수제 또는

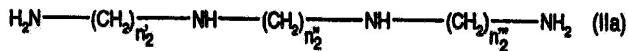
(C2) 안료 또는

(C3) 자외선 흡수제 및 안료를 함유하는 안정화제 혼합물:

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 식중에서,

R₁은 C₁-C₁₀알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₁-C₄알킬-치환된 C₅-C₁₂시클로알킬, 페닐 또는 C₁-C₁₀알킬-치환된 페닐이고,

R_2 는 C_3-C_{10} 알킬렌이며,

R_3 은 수소, C_1-C_8 알킬, O, OH, C_1-C_{18} 알콕시, C_5-C_{12} 시클로알콕시, $-CH_2CN$, C_3-C_6 알케닐, C_7-C_9 페닐알킬, 페닐 라디칼상에서 C_1-C_4 알킬에 의해 치환된 C_7-C_9 페닐알킬이거나; 또는 C_1-C_8 아실이고,

n_1 은 2 내지 50의 수이며,

n_2' , n_2'' 및 n_2''' 는 서로 독립해서 2 내지 12의 수이고,

R_4 는 수소, C_1-C_{12} 알킬, C_5-C_{12} 시클로알킬, 페닐 또는 C_7-C_9 페닐알킬이며; 또

R_5 는 R_3 에서 정의된 바와 같고,

단, 성분 A)가 화학식(2)의 폴리아민을 염화 시아누르와 반응시켜 수득한 생성물을 화학식(3)의 화합물과 반응시켜 수득할 수 있는 생성물이고, 성분 B)가 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘 또는 아연 또는 마그네슘의 유기 염 또는 히드로탈사이트인 경우는 제외함.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 성분 B)는 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 산화 아연, 수산화아연 또는 아연 또는 마그네슘의 유기 염이고, 단 성분 A)가 화학식(2)의 폴리아민을 염화 시아누르와 반응시켜 수득한 생성물을 화학식(3)의 화합물과 반응시켜 수득할 수 있는 생성물이면, 성분 B)는 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘 또는 아연 또는 마그네슘의 유기 염인 안정화제 혼합물.

청구항 3.

제 1항에 있어서, R_3 및 R_5 가 서로 독립해서 수소, C_1-C_4 알킬, OH, C_6-C_{12} 알콕시, C_5-C_8 시클로알콕시, 알릴, 벤질 또는 아세틸인 안정화제 혼합물.

청구항 4.

제 1항에 있어서, R_1 이 C_1-C_4 알킬, C_5-C_8 시클로알킬 또는 페닐이고,

R_2 는 C_3-C_6 알킬렌이며,

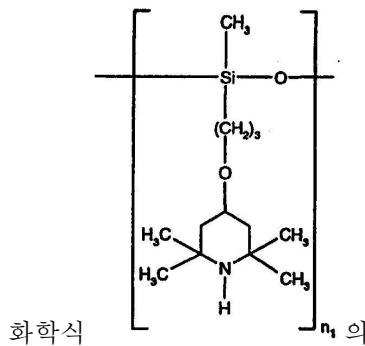
n_1 은 2 내지 25의 수이며,

n_2' , n_2'' 및 n_2''' 는 서로 독립해서 2 내지 4의 수이고, 또

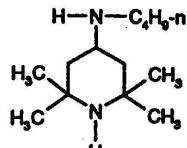
R_4 는 C_1-C_4 알킬인 안정화제 혼합물.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 화학식(1)의 화합물이



화합물(식중, n_1 은 2 내지 20의 수임)이고, 화학식(2)의 화합물이 $H_2N-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-NH_2$ 이며 또



인 안정화제 혼합물.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 아연 또는 마그네슘의 유기 염이 아세틸아세토네이트 또는 지방족 모노카르복실레이트인 안정화제 혼합물.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 자외선 흡수제가 2-(2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-히드록시벤조페논, 치환되거나 또는 비치환된 벤조산의 에스테르, 아크릴레이트, 옥사미드, 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 레조르시놀의 모노벤조에이트 또는 포름아미딘인 안정화제 혼합물.

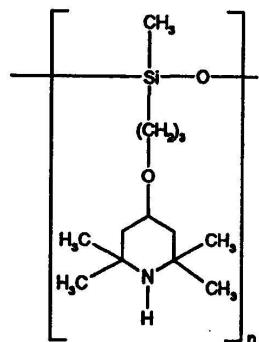
청구항 8.

제 1항에 있어서, 안료가 이산화 티탄인 안정화제 혼합물.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 성분 C)로서 자외선 흡수제를 함유하는 안정화제 혼합물.

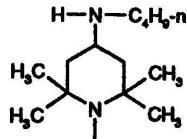
청구항 10.



제 1항에 있어서, A) 다음 식

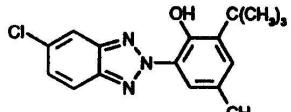
의 화합물

(식중에서, n_1 은 2 내지 20의 수임) 또는 화학식 $H_2N-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-NH_2$ 의 폴리아민을 염화 시아누



르와 반응시켜 수득한 생성물을 화학식 .의 화합물과 반응시켜 수득한 생성물;

B) 마그네슘 스테아레이트 및



C) 화학식

의 화합물 또는 TiO_2 를 함유하는 안정화제 혼합물.

청구항 11.

폴리올레핀 및 제 1항에 따른 안정화제 혼합물을 함유하는 조성물.