



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월04일
 (11) 등록번호 10-0985091
 (24) 등록일자 2010년09월28일

(51) Int. Cl.
C08F 2/42 (2006.01) *C08F 14/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2004-7017507
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년04월24일
 심사청구일자 2008년04월21일
 (85) 번역문제출일자 2004년10월29일
 (65) 공개번호 10-2004-0106427
 (43) 공개일자 2004년12월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2003/004260
 (87) 국제공개번호 WO 2003/093330
 국제공개일자 2003년11월13일
 (30) 우선권주장
 02405355.5 2002년05월01일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US06147145 A1*
 US05290888 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
시바 홀딩 인코포레이티드
 스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141
 (72) 발명자
파엔드너루돌프
 독일 64668 림바흐 삭크가세 3
베크만알렉스
 스위스 알쉬빌 체하-4123 비닝거스트라세 38
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
백덕열, 이태희

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 김은정

(54) PVC 중합의 사슬 중단 방법

(57) 요약

본 발명은 안정한 자유 니트록실 라디칼 및 페놀성 산화방지제의 존재 하에서 비닐클로라이드 중합 또는 공중합의 사슬 중단을 위한 방법 및 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 또 다른 요지는 비닐클로라이드 중합 또는 공중합을 위한 사슬 중단 혼합물로서 페놀성 산화방지제와 함께 안정한 자유 니트록실 라디칼을 사용하는 것에 관한 것이다. 본 발명의 또 다른 요지는 비닐클로라이드 중합을 위한 사슬 중단제로서 고도의 입체적으로 가리워진 니트록실 라디칼만을 사용하는 것에 관한 것이다.

(72) 발명자

반네마허토마스

독일 86368 게르스토펜 반호프스트라세 42

브라운디트리히

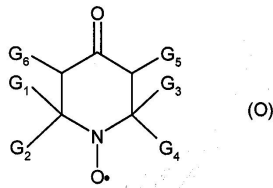
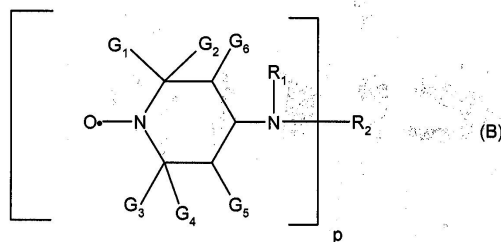
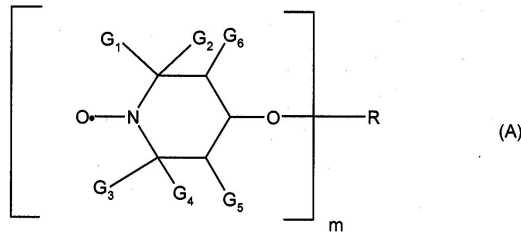
독일 64291 다름스타트 야콥-융-스트라세 56

특허청구의 범위

청구항 1

반응 시스템에 하기 성분 a), b) 및 c)를 첨가하는 것을 포함하는, 비닐클로라이드 중합반응의 사슬 종단을 위한 방법:

a) 하기 식 A, B 또는 O의 자유 니트로실 라디칼,



상기 식에서,

G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 독립적으로 C₁-C₄ 알킬이거나, G₁과 G₂ 또는 G₃와 G₄, 또는 G₁과 G₂ 및 G₃와 G₄는 함께 펜타메틸렌이고;

G₅ 및 G₆는 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고;

m이 1일 때, R은 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 1 이상의 산소 원자를 사슬 중간에 갖는 C₂-C₁₈알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 탄소수 2~18을 갖는 지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 탄소수 7~15를 갖는 시클로지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 탄소수 3~5를 갖는 α, β-불포화 카르복시산의 일가 라디칼, 또는 탄소수 7~15를 갖는 방향족 카르복시산의 일가 라디칼이거나; 또는 R은 카르밤산 또는 인 함유산의 일가 라디칼 또는 일가 실릴 라디칼이고;

m이 2일 때, R은 C₂-C₁₂ 알킬렌, C₄-C₁₂ 알케닐렌, 크실일렌, 탄소수 2~36을 갖는 지방족 디카르복시산, 탄소수 8~14를 갖는 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산의 2가 라디칼, 또는 탄소수 8~14를 갖는 지방족, 시클로 지방족 또는 방향족 디카르밤산의 2가 라디칼이고; 또는

R은 인-함유 산의 2가 라디칼 또는 2가 실릴 라디칼이고;

m이 3일 때, R은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 트리카르복시산의 3가 라디칼이고;

m이 4일 때, R은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 테트라카르복시산의 4가 라디칼이고;

p는 1이고;

R₁은 C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₇ 시클로알킬 또는 벤조일이고;

R₂는 C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₇ 시클로알킬 또는 일반식-CO-Z(여기서 Z는 수소, 메틸 또는 페닐임)의 기이며,

b) 페놀성 산화방지제 및

c) 비닐 클로라이드.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

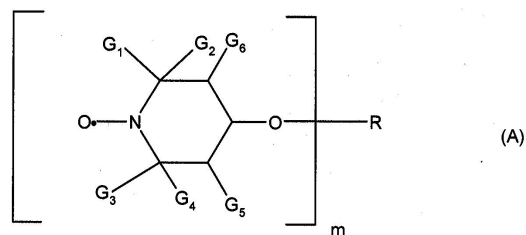
청구항 10

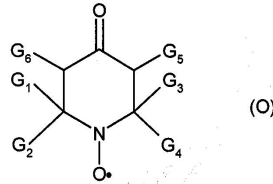
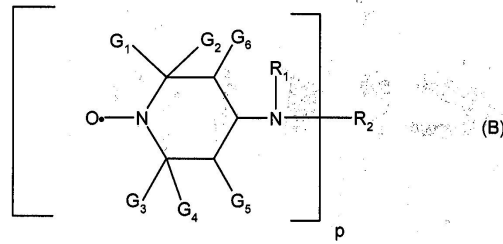
삭제

청구항 11

다음 성분 a), b) 및 c)를 포함하는 조성물:

a) 하기 식 A, B 또는 0의 자유 니트록실 라디칼,





상기 식에서,

G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 독립적으로 C₁-C₄ 알킬이거나, G₁과 G₂ 또는 G₃와 G₄, 또는 G₁과 G₂ 및 G₃와 G₄는 함께 펜타메틸렌이고;

G₅ 및 G₆는 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고;

m이 1일 때, R은 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 1 이상의 산소 원자를 사슬 중간에 갖는 C₂-C₁₈알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 탄소수 2~18을 갖는 지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 탄소수 7~15를 갖는 시클로지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 탄소수 3~5를 갖는 α, β-불포화 카르복시산의 일가 라디칼, 또는 탄소수 7~15를 갖는 방향족 카르복시산의 일가 라디칼이거나; 또는 R은 카르바미산 또는 인 함유산의 일가 라디칼 또는 일가 실릴 라디칼이고;

m이 2일 때, R은 C₂-C₁₂ 알킬렌, C₄-C₁₂ 알케닐렌, 크실일렌, 탄소수 2~36을 갖는 지방족 디카르복시산, 탄소수 8~14를 갖는 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산의 2가 라디칼, 또는 탄소수 8~14를 갖는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디카르바미산의 2가 라디칼이고; 또는

R은 인-함유 산의 2가 라디칼 또는 2가 실릴 라디칼이고;

m이 3일 때, R은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 트리카르복시산의 3가 라디칼이고;

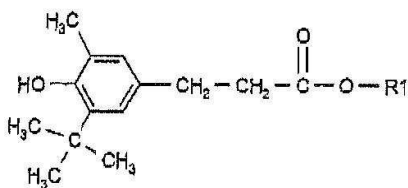
m이 4일 때, R은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 테트라카르복시산의 4가 라디칼이고;

p는 1이고;

R₁은 C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₇ 시클로알킬 또는 벤조일이고;

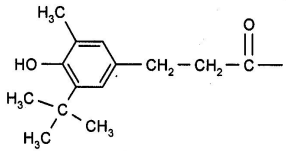
R₂는 C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₇ 시클로알킬 또는 일반식-CO-Z(여기서 Z는 수소, 메틸 또는 페닐임)의 기이며,

b) 하기 식의 페놀성 산화방지제,



상기 식에서,

R₁은 C₁-C₂₀ 알킬 또는 -(CH₂-CH₂-O)_n-R₂ 기이고, 여기서 n은 1~4의 정수이고, 그리고



R₂는 의 기이며, 및

c) 비닐클로라이드.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 안정한 자유 니트록실 라디칼 및 페놀성 산화방지제의 존재 하에서 비닐클로라이드 중합 또는 공중합의 사슬 중단을 위한 방법 및 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 또 다른 요지는 비닐클로라이드 중합 또는 공중합을 위한 사슬 중단 혼합물로서 페놀성 산화방지제와 함께 안정한 자유 니트록실 라디칼을 사용하는 것이다. 본 발명의 또 다른 요지는 비닐클로라이드 중합을 위한 사슬 중단제로서 고도의 입체적으로 가리워진 니트록실 라디칼만을 사용하는 것이다.

[0002] 폴리비닐클로라이드(PVC)는 생산되는 모든 중합체 중에서 유일한 위치를 점하고 있다. 그 것은 그 용도가 거의 무한대로 다양한 넓은 범위의 분야에서 사용되고 있으며 가격도 비교적 싸다. 그 분자량, 첨가제 및 안정화제에 따라, 그 이용 분야는 견고한 파이프 및 프로파일로부터 매우 부드럽고, 투명하며 가요성의 필름에 이르기까지 다양하다.

배경기술

[0003] PVC는 3종류의 방법으로 비닐클로라이드 단량체(VCM)로부터 제조될 수 있다. 가장 널리 사용되고 있는 것은 약 75%에 달하는 현탁형 중합법이다. 교반형 반응기에서 보호성 콜로이드를 사용하여 물에 액체 비닐클로라이드의 소적(droplet)을 분산시킨다. 오일-용해성 개시제를 사용함으로써 소적 내에서 중합이 일어난다. 이 생성물은 100~150 μ m 직경의 다공성 입자 형태를 갖는다. 또 다른 방법은 교반 및 강력한 계면활성제를 사용하여 물에 단량체를 분산시키는 에멀전법인데, 이 중합법은 수용성 개시제를 사용하여 수성 상으로 실시된다. 중합 생성물은 직경 0.1~2.0 μ m를 갖는 PVC 입자의 수성 라텍스 분산액 형태이다. 이들은 분무 건조되어 더 큰 덩어리를 형성하며, 이 덩어리는 용매와 가소제에 분산되기 전에 분쇄되어 여러 분산 및 침지 분야에 사용되는 플라스티졸을 얻게된다. 제3의 방법은 벌크 또는 매스 중합이다. 그 이름이 의미하는 바와같이 중합은 비닐클로라이드(VCM) 중에서 물 없이 실시된다. PVC 제조에 대해서는 "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, second edition, vol. 17, pages 295-376"에 기재되어 있다.

[0004] 비닐클로라이드 중합에 대해서는, 과도한 양의 폴리비닐클로라이드가 현탁 중합법에 의해 제조된다. 이 방법에서, 비닐클로라이드 단량체와 개시제는 적절한 온도와 압력에서 교반에 의해 물 상태로 분산된다.

- [0005] 메틸 또는 에틸 셀룰로오스, 젤라틴, 폴리비닐 알코올 또는 기타 수용성 중합체와 같은 현탁체가 중합 반응 동안 현탁액을 안정화시키기 위해서 이용된다. 슬러리 형태의 중합체 미세 과립이 반응기로부터 배출되어 원심분리 또는 여과되어 물을 제거하게 된다. 중합체를 세척 및 건조함으로써 현탁 안정화제 및 반응 매체의 흔적량을 제거하면 이 공정은 종결된다.
- [0006] 중합 사이클의 종결을 향해서 시스템 내의 압력은 떨어지기 시작하며 그 후 즉시 중합 속도가 피크를 이룬다. 피크 후에 중합속도는 갑자기 떨어지고 중합체 비드는 자유 단량체가 중합체에 흡수됨에 따라 다공성이 적어진다. 다공성 및 입자 크기 분포 면에서 이러한 입자 특성의 변화는 생산 비용 및 효용성 면에서 불리하다. 그러므로 과립화된 다공성 표면은 여러 압출 또는 카렌다링 작업을 위해 건조 블렌드를 형성하도록 가소제 흡수 촉진에 바람직하다. 이러한 역효과를 방지하기 위해서, 제조업자는 완전한 단량체 전환 전에 중합반응을 종결하게 된다. 제조업자의 경험상, 70~90%의 전환이 일반적인 종결점을 반영할지라도, 중합이 종결되어 고품질의 중합체를 얻는 최적의 점을 결정하게 된다.
- [0007] 중합을 종결하기 위해서 여러 가지 기술이 이용되었다. 단순한 기계적인 방법은 중합체 슬러리를 진공 스트리퍼 탱크에 보낸 다음 온도와 압력을 즉시 감소시켜 중합을 효과적으로 중단시키는 공정을 포함한다.
- [0008] 여러 가지 화학적 방법도 이용되었다. 비닐 중합 반응을 종결시키는 수많은 종래의 화학적 수단은 화학 문헌 및 공보에 기재되어 있다. 최근의 방법은 자유 라디칼 확산을 중단시키기 위해서 사슬 종결제나 중단제를 첨가하고, 미반응 단량체를 제거하고 그리고 전환된 슬러리를 처리하여 건조 폴리비닐클로라이드를 얻는 공정을 포함한다. 이와 같이, α -메틸 스티렌, 비스페놀 A 및 여러 가리워진 페놀 산화방지제와 같은 화합물들이 사슬 종결 목적으로 선결된 점에서 반응 혼합물에 첨가되었다. 이들 화합물 중에서 2,6-디-3차 부틸-4-메틸페놀, 즉 BHT가 소량의 종결점에서 중합 시스템에 첨가되는 사슬 종결제로서 가장 흔히 사용되었다. 벤젠 고리 상의 2- 및 6-위치에서 3차 부틸 치환체를 갖는 여러 가리워진 기타 페놀류가 이러한 목적으로 또한 사용되었다. 그러나, 그 결과 성능은 이들 가리워진 페놀류보다 덜 바람직하고, 이들 물질은 약 250 ppm 이하의 농도로 첨가될 때 효과가 거의 없었다. BHT는 또한 더 낮고 더 바람직한 농도 범위에서 효과적인 사슬 종결을 제공할 수 없는 점에서 이러한 한계점을 드러내었다.
- [0009] 가리워진 페놀을 기본으로한 또 다른 PVC 사슬 종결 조성물은 미국특허 제4,229,598호에 기재되어 있다. 이 조성물은 페놀의 증기상 메틸화의 생성물로부터 절단된 유분의 알킬화에 의해 제조된다. 알킬화되는 유분은 단순한 메틸-t-부틸페놀의 대응 혼합물을 생성하는 크레실산의 특정 혼합물이다. 그러나, 이들 혼합물은 보다 복잡하고 요구되는 과정에 의해 불가피하게 제조된다.
- [0010] 미국특허 제 5,880,230호에서는 비닐 중합반응, 특히 스티렌 부타디엔 중합반응의 사슬 중단제로서 안정한 자유 니트록실 라디칼, 특히 테트라메틸 피페리딘 화합물을 단독 사용하는 것에 대해 기재하고 있다.
- [0011] 그러므로 본 발명의 주된 목적은 사슬 종결 단계의 효용성을 높이기 위해 비닐클로라이드 중합반응을 개선하는데 있다.
- [0012] 놀랍게도, 안정한 자유 니트록실 라디칼과 함께 페놀성 산화방지제를 조합하여 사용하면 비닐클로라이드 중합의 사슬 종결을 예상외로 효과적으로 증가시키게 된다는 사실을 알게 되었다.

발명의 상세한 설명

- [0013] 본 발명의 요지는 반응 시스템에 하기 성분 a) 및 b)를 첨가하는 것을 포함하는, 비닐클로라이드 중합반응의 사슬 종단을 위한 방법에 있다:
- [0014] a) 안정한 자유 니트록실 라디칼 및
- [0015] b) 페놀성 산화방지제.
- [0016] 안정한 자유 니트록실 라디칼, 성분 a)와 페놀성 산화방지제, 성분 b)는 단량체가 50%로부터 97%, 바람직하게는 60%로부터 95%, 가장 바람직하게는 70%로부터 90%로 전환된 후에 바람직하게 첨가된다.
- [0017] 중합은 현탁 중합으로서 실시되는 공정이 바람직하다.
- [0018] 현탁 중합 공정은 필수적으로 수백만의 작은 ‘반응기’ (소적)에서 실시된 벌크 중합공정이다. 자연발생 증기압 하에서 액체 비닐클로라이드는 반응기(고압술)에 세계 교반함으로써 물에 분산된다. 그 결과, 1 이상의 보호성 콜로이드(과립화제)에 의해 응집에 대해 안정화되는, 이를테면 30~40 μ m를 갖는 평균 크기의 소적을 형성하게

된다. 다른 필수 성분은 단량체-용해성 자유 라디칼 개시제이다. 통상적으로, 소위 처방전이라 불리우는 이러한 기본 제형은 비닐클로라이드 100부, 물 90~130부, 보호성 콜로이드 0.05~0.15부와 라디칼 개시제 0.03~0.08부를 함유할 수 있다. 적절한 모폴로지(morphology)를 얻기 위해서, 기타 첨가제, 이를테면 산소, 완충제, 2차 또는 3차 과립화제, 사슬 전환 또는 사슬 연장제, 공단량체 및 산화방지제를 이용하여야 한다.

[0019] 통상의 보호성 콜로이드는 셀룰로오스 에테르 유도체, 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 아세테이트 또는 폴리비닐 알코올이다. 셀룰로오스 에테르의 예로는 히드록시프로필메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸-셀룰로오스, 히드록시프로필-셀룰로오스 또는 메틸-셀룰로오스이다.

[0020] 통상적인 라디칼 개시제는 디라우로일 과산화물과 같은 디아실 과산화물, 디시클로헥실 퍼옥소디카르보네이트 또는 디세틸 퍼옥소디카르보네이트와 같은 퍼옥소디카르보네이트, t-부틸퍼옥시피발레이트 또는 α-쿠밀 퍼네오 테카노에이트와 같은 알킬 페옥시에스테르 및 아조비스이소부티로니트릴과 같은 아조 개시제이다. 중합 온도에 서 반감기 1~10 시간, 바람직하기로는 2~5시간의 개시제를 선택하는 것이 유리하다.

[0021] 안정한 자유 니트록실 라디칼은 초기 비닐클로라이드의 중량 기준으로, 바람직하기로는 0.001~1%, 더욱 바람직하게는 0.005~0.5%, 가장 바람직하게는 0.01~0.1중량%의 양으로 첨가된다.

[0022] 페놀성 산화방지제는 초기 비닐클로라이드의 중량 기준으로, 바람직하게는 0.001~1%, 더욱 바람직하게는 0.005~0.5%, 가장 바람직하게는 0.01~0.1중량%의 양으로 첨가된다.

[0023] 페놀성 산화방지제 대 안정한 자유 니트록실 라디칼의 비는 바람직하게는, 20:1~1:20, 더욱 바람직하게는 10:1~1:10, 가장 바람직하게는 5:1~1:5이다.

[0024] 반응 온도는 40°C~95°C가 바람직하고, 압력은 5~30바이다.

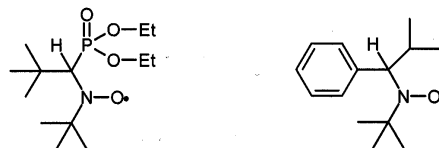
[0025] 적당한 안정한 니트록실 라디칼은 공지되어 있으며 수많은 공보에서 안정한 자유 라디칼 매개 중합 공정에 유용한 것으로 기재되어 있다.



[0026] 구조를 갖는 안정한 자유 라디칼은 이를테면 EP-A-621 878에 기재되어 있다.

[0027] WO 98/30601에서는 이를테면 이미다졸리딘을 기본으로 한 특정 니트록실에 대해 기재하고 있다. 또한, WO 98/44008에서는 모르포리논, 피페라지논 및 피페라진디온을 기본으로 한 특정 니트록실에 대해 기재하고 있다.

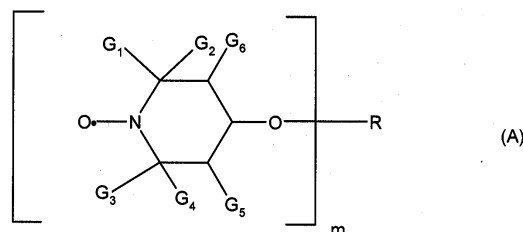
[0028] 또한, WO 96/24620 및 WO 00/53640에서는 하기와 같은 것을 예로 들고 있다:



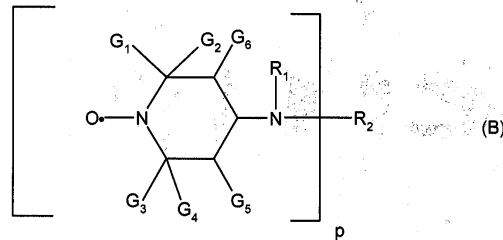
[0029]

[0030] 또 다른 적당한 화합물과 그들의 제조는 미국특허 제4,581,429호; 동 제5,721,320호; 동 제5,627,248호 또는 WO 98/13392에 기재되어 있다.

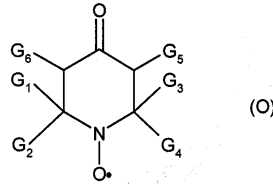
[0031] 바람직한 화합물은 하기 일반식 A, B 또는 O이다:



[0032]



[0033]



[0034]

[0035] 상기 식에서,

[0036] G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 독립적으로 C₁-C₄ 알킬이거나, G₁과 G₂ 또는 G₃와 G₄, 또는 G₁과 G₂ 및 G₃와 G₄는 함께 펜타메틸렌이고;

[0037] G₅ 및 G₆는 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고;

[0038] m이 1일 때, R은 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 1 이상의 산소 원자를 사슬 중간에 갖는 C₂-C₁₈알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 탄소수 2~18을 갖는 지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 탄소수 7~15를 갖는 시클로지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 탄소수 3~5를 갖는 α, β-불포화 카르복시산의 일가 라디칼, 또는 탄소수 7~15를 갖는 방향족 카르복시산의 일가 라디칼이거나; 또는 R은 카르밤산 또는 인 함유산의 일가 라디칼 또는 일가 실릴 라디칼이고;

[0039] m이 2일 때, R은 C₂-C₁₂ 알킬렌, C₄-C₁₂ 알케닐렌, 크실일렌, 탄소수 2~36을 갖는 지방족 디카르복시산, 탄소수 8~14를 갖는 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산의 2가 라디칼, 또는 탄소수 8~14를 갖는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디카르밤산의 2가 라디칼이고; 또는

[0040] R은 인-함유 산의 2가 라디칼 또는 2가 실릴 라디칼이고;

[0041] m이 3일 때, R은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 트리카르복시산의 3가 라디칼이고;

[0042] m이 4일 때, R은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 테트라카르복시산의 4가 라디칼이고;

[0043] p는 1이고;

[0044] R₁은 C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₇ 시클로알킬 또는 벤조일이고;

[0045] R₂는 C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₇ 시클로알킬 또는 일반식-CO-Z(여기서 Z는 수소, 메틸 또는 페닐임)의 기이다.

[0046] 특히 바람직한 일반식 A, B 또는 O의 화합물은 다음과 같이 정의되는 것이다:

[0047] G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 메틸이고 G₅ 및 G₆가 수소이거나 또는 G₁ 및 G₃가 메틸이고 G₂ 및 G₄가 에틸이며, G₅가 메틸이며 G₆가 수소이고;

[0048] m이 1일 때, R은 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 1 이상의 산소 원자를 사슬 중간에 갖는 C₂-C₁₈ 알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 탄소수 2~18을 갖는 지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 탄소수 7~15를 갖는 시클로지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 탄소수 3~5를 갖는 α, β-불포화 카르복시산의 일가 라디칼, 또는 탄소수 7~15를 갖는 방향족 카르복시산의 일가 라디칼이고;

[0049] m이 2일 때, R은 C₂-C₁₂ 알킬렌, C₄-C₁₂ 알케닐렌, 크실일렌, 탄소수 2~36을 갖는 지방족 디카르복시산, 탄소수 8~14를 갖는 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산의 2가 라디칼, 또는 탄소수 8~14를 갖는 지방족, 시클

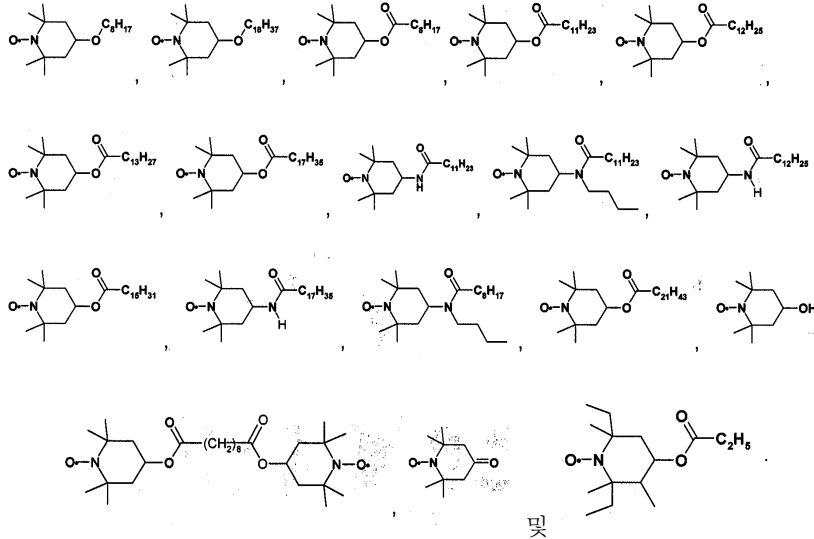
로지방족 또는 방향족 디카르복산의 2가 라디칼이고;

[0050] p는 1이고;

[0051] R₁은 C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₇ 시클로알킬 또는 벤조일이고;

[0052] R₂는 C₁-C₁₈ 알킬, C₅-C₇ 시클로알킬 또는 일반식-CO-Z(여기서 Z는 수소, 메틸 또는 페닐임)의 기이다.

[0053] 가장 바람직한 일반식(A)의 화합물의 예로는 다음과 같은 것들이 있다:

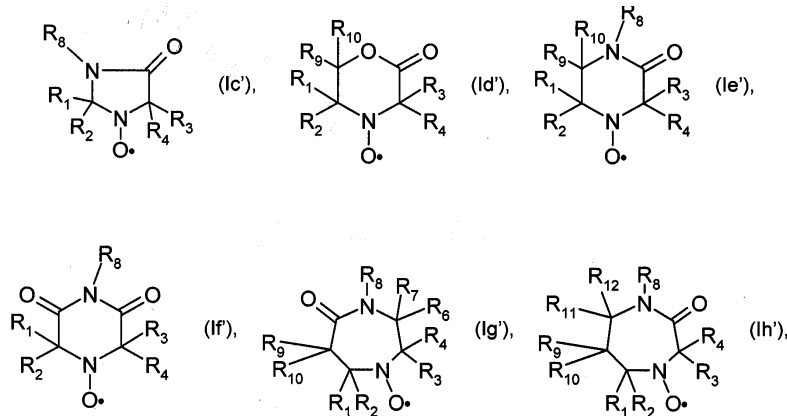


[0054]

[0055]

[0056] 상술한 바와 같이 특히 적합한 화합물은 부분적으로 시중에서 구입할 수 있거나 공지 방법에 의해 대응 테트라메틸 피페리딘으로부터 제조된다. 고급 알킬 치환 피페리딘과 이들의 제조는 이를테면 GB 2,335,190 및 GB 2,361,235에 기재되어 있다.

[0057] 니트록실 라디칼의 또 다른 바람직한 기는 하기 일반식(Ic'), (Id'), (Ie'), (If'), (Ig') 또는 (Ih')를 갖는 것들이다:



[0058]

[0059]

[0060] 상기 식에서,

[0061] R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, C₃-C₁₈ 알키닐, C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, OH, 할로젠 또는 -O-C(O)-R₅로 치환된 C₃-C₁₈ 알키닐, 사슬 중간에 적어도 하나의 산소 원자 및/또는 NR₅기를 갖는 C₂-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₂ 시클로알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이고, 또는 R₁과 R₂ 및/또는 R₃와 R₄는 연결 탄소 원자와 함께 C₃-C₁₂ 시클로알킬 라디칼을 형성하고;

[0062] R₅, R₆ 및 R₇은 독립적으로 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이고;

[0063] R₈은 수소, OH, C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, C₃-C₁₈ 알키닐, C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, 1 이상의 OH, 할로젠 또는

-O-C(O)-R₅로 치환된 C₃-C₁₈ 알킬닐, 사슬 중간에 적어도 하나의 산소 원자 및/또는 NR₅기를 갖는 C₂-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₂ 시클로알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴, C₇-C₉ 페닐알킬, C₅-C₁₀ 헤테로아릴, -C(O)-C₁-C₁₈ 알킬, -O-C₁-C₁₈ 알킬 또는 -COOC₁-C₁₈ 알킬이고; 그리고

- [0064] R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 독립적으로 수소, 페닐 또는 C₁-C₁₈ 알킬이다.
- [0065] 바람직하기로는, 일반식(Ic'), (Id'), (Ie'), (If'), (Ig') 및 (Ih')에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄중 적어도 2개는 에틸, 프로필 또는 부틸이고 나머지는 메틸이고; 또는
- [0066] R₁과 R₂, 또는 R₃와 R₄는 연결 탄소 원자와 함께 C₅-C₆ 시클로알킬 라디칼을 형성하고, 나머지 치환제중 하나는 에틸, 프로필 또는 부틸이다.
- [0067] 상기 화합물들과 그들의 제조는 GB 2,342,649에 기재되어 있다.
- [0068] 화합물의 또 다른 바람직한 기는 안정한 자유 니트록실 라디칼이 질소 원자에 대한 α-위치에서 탄소 원자에 결합된 수소 원자를 갖는 것들이다. 그 예와 제조법은 WO 00/53640에 기재되어 있다.
- [0069] 본 발명에서 유용한 페놀성 산화방지제는 사용 및 처리하는 동안 중합체용 열 안정화제로서 본 분야에서 공지되어 있다. 그 예로는 다음과 같은 것들이 있다.
- [0070] 1. 산화방지제
- [0071] 1.1. 알킬화 모노페놀, 예를들어 2,6-디-삼차-부틸-4-메틸페놀, 2-삼차-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-삼차-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-삼차-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-삼차-부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디-시클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(α-메틸시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리-시클로헥실페놀, 2,6-디-삼차-부틸-4-메톡시메틸페놀, 직쇄 또는 측쇄에서 분지된 노닐페놀, 예컨대 2,6-디-노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸-운데스-1'-일)-페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸-헵타데스-1'-일)-페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸-트리데스-1'-일)-페놀 및 이들의 혼합물.
- [0072] 1.2. 알킬티오메틸페놀, 예를들어 2,4-디-옥틸티오메틸-6-삼차-부틸페놀, 2,4-디-옥틸티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디-옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디-도데실티오메틸-4-노닐페놀.
- [0073] 1.3. 히드로퀴논 및 알킬화 히드로퀴논, 예컨대 2,6-디-삼차-부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-삼차-부틸-히드로퀴논, 2,5-디-삼차-아릴히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-삼차-부틸히드로퀴논, 2,5-디-삼차-부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐 스테아레이트, 비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐)아디페이트.
- [0074] 1.4. 토크페롤, α-토크페롤, β-토크페롤, γ-토크페롤, δ-토크페롤 및 이들의 혼합물(비타민 E).
- [0075] 1.5. 히드록시화 티오디페닐 에테르, 예를들어 2,2'-티오비스(6-삼차-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-옥틸페놀), 4,4'-티오비스(6-삼차-부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-삼차-부틸-2-메틸페놀), 4,4'-티오비스(3,6-디-이차-아밀페놀), 4,4'-비스(2,6-디메틸-4-히드록시페닐)디술퍼드.
- [0076] 1.6. 알킬리덴비스페놀, 예를들어 2,2'-메틸렌비스(6-삼차-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-삼차-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α-메틸시클로헥실)-페놀], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-삼차-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-삼차-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(6-삼차-부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-(α-메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α, α-디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-삼차-부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-삼차-부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-삼차-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-삼차-부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-삼차-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-삼차-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-3-n-도데실머캅도부탄, 에틸렌 글리콜 비스[3,3-비스(3'-삼차-부틸-4'-히드록시페닐)부틸레이트], 비스(3-삼차-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)디시클로펜타디엔, 비스[2-(3'-삼차-부틸-2'-히드록시-5'-메틸벤질)-6-삼차-부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트, 1,1-비스(3,5-디메틸-2-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스(5-삼차-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-4-n-도데실머캅도부탄, 1,1,5,5-테트라(5-삼차-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)펜탄.
- [0077] 1.7. O-, N- 및 S-벤질 화합물, 예를들어 3,5,3',5'-테트라-삼차-부틸-4,4'-디히드록시디벤질 에테르, 옥타

데실-4-히드록시-3,5-디메틸벤질머캅토아세테이트, 트리데실-4-히드록시-3,5-디-삼차부틸벤질머캅토아세테이트, 트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)아민, 비스(4-삼차-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)디티오테레프탈레이트, 비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)술퍼드, 이소옥틸-3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질머캅토아세테이트.

[0078] 1.8. 히드록시벤질화 말로네이트, 예를 들어 디옥타데실-2,2-비스(3,5-디-삼차-부틸-2-히드록시벤질)말로네이트, 디옥타데실-2-(3-삼차-부틸-4-히드록시-5-메틸벤질)말로네이트, 디도데실머캅토에틸-2,2-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)말로네이트, 비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]-2,2-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)말로네이트.

[0079] 1.9. 방향족 히드록시벤질 화합물, 예를들어 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)-2,3,5, 6-테트라메틸벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)페놀.

[0080] 1.10. 트리아진 화합물, 예를들어 2,4-비스(옥틸머캅토)-6-(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페녹시)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페녹시)-1,2,3-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-삼차-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 2,4,6-트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐에틸)-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)헥사히드로-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디시클로헥실-4-히드록시벤질)이소시아누레이트.

[0081] 1.11. 벤질포스포네이트, 예컨대 디메틸-2,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질 포스포네이트, 디에틸-3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-5-삼차-부틸-4-히드록시-3-메틸벤질 포스포네이트, 3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질-포스포산 모노에틸 에스테르의 칼슘 염.

[0082] 1.12. 아실아미노페놀, 예컨대 4-히드록시라우르아닐리드, 4-히드록시스테아르아닐리드, 옥틸 N-(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐)카르바메이트.

[0083] 1.13. 1가 또는 다가 알코올과 β -(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온산의 에스테르, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, 이소옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 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.

[0084] 1.14. 1가 또는 다가 알코올과 β -(5-삼차-부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)-프로피온산의 에스테르, 예를들어 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, 이소옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 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]옥탄; 3,9-비스[2-3-(3-삼차-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸과의 에스테르.

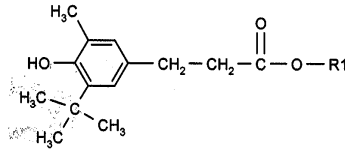
[0085] 1.15. 1가 또는 다가 알코올과 β -(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)-프로피온산의 에스테르, 예를들어 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, 이소옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

[0086] 1.16. 1가 또는 다가 알코올과 3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐아세트산의 에스테르, 예를들어 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, 이소옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 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.

[0087] 1.17. β -(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐)-프로피온산의 아미드, 예를들어 N,N'-비스(3,5-디-삼차-부틸-

4-히드록시페닐프로피오닐)헥사메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)트리메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)히드라지드, N,N'-비스[2-(3-[3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시페닐]프로피오닐옥시)에틸]옥사미드(NaugardTMXL-1, Uniroyal 사제).

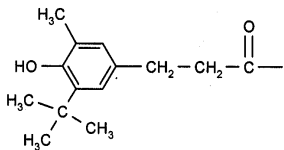
[0088] 바람직한 것은 하기 일반식의 페놀성 산화방지제이다:



[0089]

[0090] 상기 식에서,

[0091] R₁은 C₁-C₂₀ 알킬 또는 -(CH₂-CH₂-O)_n-R₂ 기이고, 여기서 n은 1~4의 정수이고, 그리고



[0092] R₂는  의 기이다.

[0093] 가장 바람직한 것은 β-(5-3차-부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)프로피온산과 트리에틸렌 글리콜의 반응 생성물, Irganox 245TM 및 Irganox 1141TM, 80% 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데스-1'-일)페놀과 20% β-(3,5-디-3차-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산 옥타데실 에스테르의 혼합물(시바스페셜티 케미칼스)이다.

[0094] 또한, 바람직한 것은 미국특허 제5,098,945호에 기재된 페놀이다.

[0095] 니트록실 라디칼 성분 a)와 페놀성 산화방지제 성분 b)를 순수 형태의 중합반응 혼합물에 함께 또는 후속적으로 첨가할 수 있다. 한편, 이들은 적절한 유기 용매에 용해되거나 에멀전화될 수 있거나 또는 물에 분산된다음 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.

[0096] 본 발명의 또 다른 요지는 다음 성분 a), b) 및 c)를 포함하는 조성물이다:

[0097] a) 안정한 자유 니트록실 라디칼,

[0098] b) 페놀성 산화방지제 및

[0099] c) 비닐클로라이드 단량체.

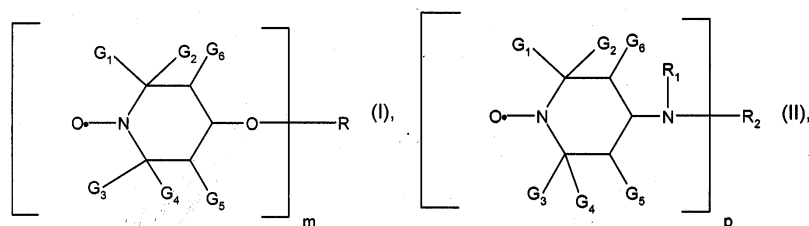
[0100] 본 발명의 또 다른 요지는 비닐클로라이드 중합반응 공정에서의 사슬 중단 혼합물로서 다음 성분 a) 및 b)의 용도이다:

[0101] a) 안정한 자유 니트록실 라디칼 및

[0102] b) 페놀성 산화방지제.

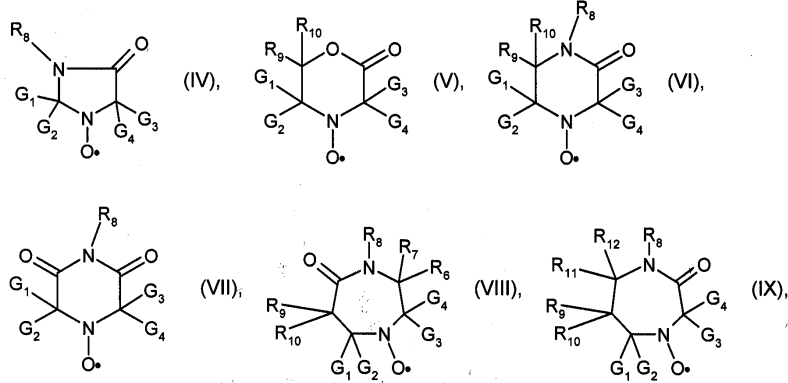
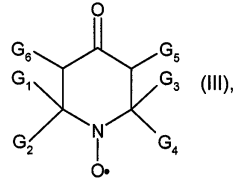
[0103] 정의와 장점은 상기에서 언급한 바와 같으며 본 발명의 또 다른 요지에도 적용되는 것이다.

[0104] 본 발명의 또 다른 요지는 반응 시스템에 하기 일반식(I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) 또는 (IX)의 안정한 자유 니트록실 라디칼을 첨가하는 것을 포함하는 비닐클로라이드 중합반응의 사슬중단을 위한 방법이다:



[0105]

[0106]



[0107]

[0108]

상기 식에서,

[0109]

G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 독립적으로 C₁-C₄ 알킬이거나, G₁과 G₂ 또는 G₃와 G₄, 또는 G₁과 G₂ 및 G₃와 G₄는 함께 펜타메틸렌이고, 단 G₁-G₄가 C₁-C₄ 알킬이면, 그중 적어도 하나는 에틸, 프로필 또는 부틸이고;

[0110]

G₅ 및 G₆는 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고;

[0111]

m이 1일 때, R은 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 1 이상의 산소 원자를 사슬 중간에 갖는 C₂-C₁₈ 알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 탄소수 2~18을 갖는 지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 탄소수 7~15를 갖는 시클로지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 탄소수 3~5를 갖는 α, β-불포화 카르복시산의 일가 라디칼, 또는 탄소수 7~15를 갖는 방향족 카르복시산의 일가 라디칼이거나; 또는 R은 카르복실 또는 인 함유산의 일가 라디칼 또는 일가 실릴 라디칼이고;

[0112]

m이 2일 때, R은 C₂-C₁₂ 알킬렌, C₄-C₁₂ 알케닐렌, 크실일렌, 탄소수 2~36을 갖는 지방족 디카르복시산의 2가 라디칼, 탄소수 8~14를 갖는 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산의 2가 라디칼, 또는 탄소수 8~14를 갖는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산의 2가 라디칼이고; 또는

[0113]

R은 인-함유 산의 2가 라디칼 또는 2가 실릴 라디칼이고;

[0114]

m이 3일 때, R은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 트리카르복시산의 3가 라디칼이고;

[0115]

m이 4일 때, R은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 테트라카르복시산의 4가 라디칼이고;

[0116]

p는 1이고;

[0117]

R₁은 C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₇ 시클로알킬 또는 벤조일이고;

[0118]

R₂는 C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₇ 시클로알킬 또는 일반식-CO-Z(여기서 Z는 수소, 메틸 또는 페닐임)의 기이고;

[0119]

R₅, R₆ 및 R₇은 독립적으로 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이고;

[0120]

R₈은 수소, OH, C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, C₃-C₁₈ 알키닐, C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, 1 이상의 OH, 할로젠 또는 -O-C(O)-R₅로 치환된 C₃-C₁₈ 알키닐, 사슬 중간에 적어도 하나의 산소 원자 및/또는 NR₅기를 갖는 C₂-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₂ 시클로알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴, C₇-C₉ 페닐알킬, C₅-C₁₀ 헤테로아릴, -C(O)-C₁-C₁₈ 알킬, -O-C₁-C₁₈ 알킬 또는 -COOC₁-C₁₈ 알킬이고; 그리고

[0121]

R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 독립적으로 수소, 페닐 또는 C₁-C₁₈ 알킬이다.

- [0122] 일반식(I) 내지 (IX)의 화합물들은 질소 원자 주위의 입체 장애가 에틸프로필 또는 부틸과 같은 적어도 하나의 고급 알킬 치환체에 의해 증가되는 특징이 있다. 사슬 중단만으로서 고 입체 장애를 갖는 니트록실 라디칼을 사용하는 원리는 종래 기술에서 현재까지 공지되어 있지 않다. 사슬 중단 작용은 실시예5에서 입증된 것처럼 우수하다.
- [0123] 본 발명의 특정 실시예에서, G₁ 및 G₂가 메틸이고 G₃ 및 G₄가 에틸이며, G₅가 메틸이고 G₆가 수소가거나; 또는 G₁ 및 G₂가 에틸이고 G₃ 및 G₄가 메틸이고; 그리고 G₅ 및 G₆가 수소인 일반식(I) 내지 (IX)의 화합물로 공정이 실시된다.
- [0124] 안정한 자유 니트록실 라디칼은 일반식(I), (II) 또는 (III)이 바람직하다.
- [0125] 또한, 본 발명의 또 다른 요지는 비닐클로라이드 중합반응 공정에서 사슬 중단제로서 일반식(I), (II) 또는 (III)의 안정한 자유 니트록실 라디칼의 용도이다.
- [0126] 본 발명에 따라 제조된 폴리비닐클로라이드는 공지의 방법으로 원하는 형태로 변형될 수 있다. 이러한 방법의 예로는 분쇄, 카렌다링, 압출, 사출 성형, 소결 또는 스피닝, 또 다른 압출 취입성형 또는 플라스틱졸 공정에 의한 변환이 있다. 이는 또한 발포체로 변형될 수 있다.
- [0127] 본 발명에 따라 제조된 폴리비닐클로라이드는 세미그리드 및 가요성 제제, 특히 와이어 시스(sheath) 및 특히 바람직한 케이블 절연체용 가요성 제제 형태에 특히 적합하다. 세미그리드 제제 형태에서, 장식용 필름, 발포재, 농업용 시트, 튜브, 밀봉 프로파일 및 오피스 필름에 특히 적합하다.
- [0128] 그리드 제제 형태에서는, 중공체 물품(병), 포장 필름(열가공 필름), 취입 필름, 크래쉬-패드 필름(자동차), 튜브, 포음, 무거운 물체(창틀), 가벼운 벽 프로파일, 빌딩 프로파일, 사이딩, 피팅, 오피스 필름 및 장치 하우징(컴퓨터 및 가정 용품)에 특히 적합하다.
- [0129] 플라스틱졸로서 폴리비닐클로라이드를 사용하는 예는 인공 가죽, 바닥재, 텍스타일 코팅, 벽 덮개, 코일 코팅 및 자동차 하부 밀봉제이다.
- [0130] 다음 실시예는 본 발명을 예증하는 것이다.

실시예

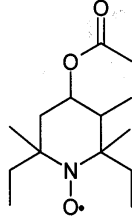
(실시예 1-4, 비교예 1-4)

- [0132] 일반 실험 설명
- [0133] 중합은 회분식 공정으로 현탁 방법에 따라 실시된다. 부피가 1,000 ml인 더블 자켓 압력 반응기가 1,000 rpm의 교반 속도와 58℃ 및 70℃에서 작동된다. 압력은 중합에 이용된 온도에 따라 9~12 바아에 달한다. 압력은 디지털식으로(Buechi, bds, sc) 기록되고, 반응기의 온도 또한 기록된다.
- [0134] 다음 조건이 반응기에 추가된다:
- [0135] 200 ml H₂O demin., 탈기
- [0136] 75g 비닐클로라이드 3.7, 99.97% 안정화(공급자: Messer Griesheim)
- [0137] 300 mg 폴리비닐 알코올(mowiol 8-88TM, 공급자: Clariant)
- [0138] 비닐클로라이드 기준으로 0.1 몰%의 이소테칸 중의 에틸-3,3-디(3차-부틸페옥시)부티레이트 75% (Luperox 233MTM, 공급자: Atofina)
- [0139] 또한, 첨가제(니트록실 및 산화방지제)가 반응 초기(표1, 실시예1-2 및 비교예1-4) 또는 특정 중합시간 후(표2, 실시예3-4)에 기재된 양으로 첨가되었다.
- [0140] 반응 7시간 후, 얻어진 중합체는 여과에 의해 분리된다.
- [0141] 얻어진 조(crude) 중합체를 물로 씻어내고, 여과한 후, 에탄올로 씻어낸 다음, 중량이 일정해질 때까지 40℃ 및 진공에서 건조한다.

[0142] 분자량은 좁게 분배된 폴리스티렌 스탠다드로 눈금이 매겨진 GPC (3컬럼, PL 중합체 레보라토리스)로 측정된다.

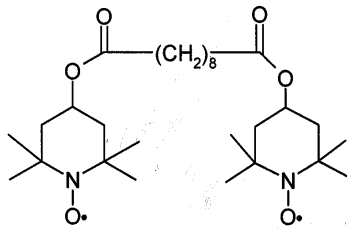
[0143] 사용된 화합물:

[0144] Irganox 1141TM: 80% 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리테스-1'-일)페놀과 20% β-(3,5-디-3차-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산 옥타데실 에스테르의 혼합물:



[0145]

[0146] 니트록실 1 (GB 2,335,190 및 2,361,236에 따라 각각 제조):



[0147]

[0148] Prostab 5415TM (시바 스페셜티 케미칼스 제품)

[0149] 시험 결과를 하기 표1 및 2에 나타냈다.

[0150] 표 1

실시예	중합온도 [°C]	첨가제	압력차 (bar)	수율 (%)	M _n /M _w
비교예1	58	250 ppm Irganox 1141	7.2	80	34000/85000
비교예2	58	250 ppm Prostab 5415	4.3	80	40000/117000
실시예1	58	125 ppm Irganox 1141 + 125 ppm Prostab 5415	3.5	72	40000/101000
비교예3	70	-	10.5	84	29000/93000
비교예4	70	250 ppm Irganox 1141	8.5	90	30000/67000
실시예2	70	125 ppm I. 1141 + 125 ppm Nitroxyl 1	6.9	78	33000/69000

[0151]

[0152] 표 2

실시예	중합온도 [°C]	첨가제	중합반응 개시 후 첨가제 첨가 (분)	압력차 (bar)	수율 (%)
실시예3	70	125 ppm Irganox 1141+ 125 ppm Prostab 5415	140	1.4	85
실시예4	70	125 ppm Irganox 1141+ 125 ppm Prostab 5415	400	0.4	80

[0153]

[0154] (실시예 5)

[0155] 일반 실험 설명과 달리, 이 반응은 5리터 실험실 반응기에서 실시되었다. 300 ppm의 니트록실1을 압력 강하 초기(3시간 반응후), 1시간 추가 반응 후에 첨가한 후, 얻어진 중합체는 여과에 의해 분리되었다.

[0156] 얻어진 조 중합체를 물로 씻어내고, 여과한 후, 에탄올로 씻어낸 다음, 중량이 일정해질 때까지 40°C 및 진공 하에서 건조하였다.

[0157] 표 3

[0158]

실시예	중합 온도(°C)	첨가제	압력차(바)	수율(%)
실시예 5	58	300 ppm 니트록실 1	0	88

[0159] 표에 대한 설명

[0160] 고압솔과 같은 폐쇄된 시스템에서 기상 비닐클로라이드를 중합하면 단량체를 시간에 비례하여 소모하게 된다. 단량체의 소모는 단량체의 이용가능한 양에 따라 시스템 내에서 초기 압력을 동시에 감소시킨다. 그러므로, 단량체 소모와 중합 공정은 반응 용기 내에서 압력을 측정함으로써 모니터링될 수 있다. 중합반응이 지연되거나 중단되자마자 압력 변화는 매우 느려지거나 압력은 일정한 값에 도달한다. 그러므로, 첨가제의 사슬 중단 작용을 평가하기 위해서, 주어진 중합 시간 후에 규정된 조건 하에서 압력을 측정하면 충분하다. 약한 사슬 중단제의 존재 하에서, 중합반응은 영향받지 않고 일어나며, 단량체 소모는 높고 실험 시작점과 종말점 간의 압력차는 크다. 효과적인 사슬 중단제의 존재 하에서 중합반응은 지연 또는 중단될 뿐만아니라 단량체가 더 소모된다. 그러므로, 그 결과 형성되는 압력차는 낮다.

[0161] 본 실시예에서, 사슬 중단제의 효과는 낮은 압력차에 의해서 증명된다. 본 발명의 조합은 분명히 상승 효과를 나타낸다.