(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08K 5/5333

(45) 공고일자 2003년07월12일
(11) 등록번호 10-0383188
(24) 등록일자 2003년04월24일

(21) 출원번호 10-1997-0702500
(22) 출원일자 1997년04월14일
번역문제출일자 1997년04월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1995/03937
(86) 국제출원일자 1995년10월05일
(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 그루지야 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 리투아니아 라트비아 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로베니아 슬로바키아 트리니다드토바고 우크라이나 미국 우즈베키스탄 베트남 에스토니아 아이슬란드 라이베리아 멕시코 싱가포르 마케도니아 AP ARIPO특허 : 가나 감비아 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 짐바브웨
EA 유라시아특허 : 아르메니아 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄
EP 유럽특허 : 핀랜드
OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고

(65) 공개번호 특1997-0707222
(43) 공개일자 1997년12월01일
(87) 국제공개번호 WO 1996/11978
(87) 국제공개일자 1996년04월25일

(30) 우선권주장 94/3090 1994년10월14일 스위스(CH)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
(72) 발명자 파엔드너 루돌프
독일 데-64668 림바흐 사크가세 3
호프만 쿠르트
독일 데-67157 바켄하임 한스-빌만-스트라세 1아
헤르프스트 하인츠
독일 데-64686 라우테르탈 호엔슈타이너 스타라세 40
(74) 대리인 백덕열, 이태희

심사관 : 정진성

(54) 중축합물의분자량을증가시키는방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 중축합물의 분자량을 증가시키는 방법 및 이 방법으로 수득 가능한 중축합물에 관한 것이다.

배경기술

<2> 폴리아미드, 폴리에스테르 및 폴리카보네이트와 같은 중축합물은 필름, 병, 섬유 및 사출 성형물과 같은 수많은 용도를 갖는 중요한 엔지니어링 플라스틱이다. 흔히 이들 중합체는 중축합 반응에 의해 제조된다. 기술적인 또는 역학적인 이유로 인해, 흔히 이들 중합체의 합성 방법으로는 고분자량을 얻지 못한다. 그래서, 고분자량 중합체는 고상 축합 반응에 의해 제조한다.

<3> 가공 및 사용 중의 상기 중축합물에 미치는 손상으로 인해, 사슬 절단 때문에 관능 말단 기를 함유하는 중합체 단편을 형성시킨다. 기계적 특성 및 물리적 특성이 중합체의 분자량에 좌우되기 때문에, 분자량의 감소로 인해, 후처리 없이는, 사용된 폴리아미드, 폴리에스테르 및 폴리카보네이트와 예컨대 섬유 제조 및 사출성형으로부터 발생되는 이들의 생산 폐기물의 우수한 재처리는 단지 제한된 범위에서 가능하다.

<4> 사용된 중축합물, 혹은 열 또는 가수분해에 의해 손상된 중축합물의 물질 특성을 향상시키는 것은 원칙적으로 가능하다. 예컨대 이들 중축합물은 고체상에서 후-축합될 수 있다[S.Fakirov, Kunststoffe 74, 218 (1984) 및 R.E.Grutzner 일행, Kunststoffe 82, 284 (1992)]. 그러나, 이 공지된 방법은 시간이 많이 소요되고, 더욱이 폐물질에 존재할 수 있는 불순물에 민감하다.

<5> 또한, EP-0 410 230에서는 폴리아미드의 고상 축합반응용 촉매로서 인산, 아인산 또는 포스폰산

을 사용하는 것에 대해 기재하고 있다.

<6> 에프. 미터호퍼(F. Mitterhofer)는 중합체 재처리물용 가공 안정화제로서 디포스포나이트를 사용하는 것에 대해 기재하고 있다(C.A. 91. 124534 참조).

<7> EP-A-0 090 915호에서는 혼합물에 불활성 가스를 통과시키면서 폴리(알킬렌테레프탈레이트)의 융점 이하 25 내지 65 ℃의 온도에서 아인산의 에스테르, 예컨대 트리페닐 포스파이트의 존재하에서 고상으로 폴리(알킬렌 테레프탈레이트)를 축합시키는 방법이 기재되어 있다.

발명의 상세한 설명

<8> 따라서, 본 발명의 목적은 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리카보네이트와 같은 중축합물과 상응하는 공중합체 및 혼합물의 분자량을 비교적 짧은 시간에 증가시키고 및/또는 중축합물의 특성을 향상시키는 고상 후-축합 방법을 제공하는 데 있다.

<9> 그래서, 본 발명은 하나 이상의 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르를 첨가하여 고상 중합체의 융점 이하 및 유리 전이 온도 이상의 온도 범위에서 중축합물을 가열하는 것을 포함하는, 중축합물의 분자량을 증가시키는 방법에 관한 것이다.

<10> 분자량 증가는 예컨대 사출-성형 부문, 압출 부문 및 특히 재처리물에서의 중축합물의 특성을 향상시킨다. 본 발명의 신규 방법을 사용하여, 예컨대 자동차 및 전기 용품으로서 사용된 공업 부품을 수집하여 얻은 중축합 재처리물의 분자량을 증가시킬 수 있다. 이것은 재처리물이 고품질 용품, 예컨대 고품질 섬유, 사출성형물, 압출 용품 또는 발포체로서 재사용을 가능하게 한다. 또한 이들 재처리물은 공장 또는 가정의 수집물, 생산 폐기물 예컨대 섬유 제조 및 정형 찌꺼기, 또는 재활용품 예컨대 PET 음료수병으로부터 얻어진다.

<11> 본 발명은 또한 에폭시드, 옥사졸린, 옥사졸론, 옥사진, 이소시아네이트, 무수물, 아실락탐, 말레이미드, 알코올, 카보디이미드 및 에스테르를 포함하는 군으로부터 선택된 하나 이상의 다관능성 화합물의 존재하에서 하나 이상의 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르를 첨가하여 고상 중합체의 융점 이하 및 유리 전이 온도 이상의 온도 범위에서 중축합물을 가열하는 것을 포함하는, 중축합물의 분자량을 증가시키는 방법에 관한 것이다.

<12> 또한 본 발명은 측쇄 중축합물, 가교 및 부분 가교 중축합물의 제조에 관한 것이다. 이 방법은 특히 상술한 다관능성 화합물을 첨가하여 실행한다. 예컨대 발포체 제조에 사용될 수 있는 불용성 중축합물이 얻어진다.

<13> 상기 중축합물은 바람직하게는 재활용 중축합물이다.

<14> 본 신규 방법은 특히 중축합물이 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트 또는 이들의 공중합체인 것에 관한 것이다.

<15> 본 발명은 또한 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리카보네이트 이외에, 상응하는 공중합체 및 혼합물, 예컨대 PBT/PS, PBT/ASA, PBT/ABS, PBT/PC, PET/ABS, PET/PC, PBT/PET/PC, PBT/PET, PA/PP, PA/PE 및 PA/ABS를 포함한다. 그러나, 신규 방법은, 혼합물 성분 사이의 교환 반응이 일어나는 모든 방법과 같이 혼합물의 개질, 즉 공중합체 구조 변화를 야기할 수 있다.

<16> 폴리아미드, 즉 순수한 폴리아미드 및 재활용 폴리아미드는 디아민 및 디카르복시산으로부터 및/또는 아미노카르복시산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도되는 지방족 및 방향족 폴리아미드 또는 코폴리아미드를 의미한다. 폴리아미드의 적합한 예로는 PA 6, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 10.12, PA 12.12와 Trogamid PA 6-3-T 및 Grilamid TR 55형의 무정형 폴리아미드를 들 수 있다. 상기 형태의 폴리아미드는 공지되어 있으며 시중에서 구입할 수 있다.

<17> 바람직한 폴리아미드는 결정 또는 부분 결정 폴리아미드이며 또한 특히 PA 6 및 PA 6.6 또는 이들의 혼합물, 뿐만 아니라 이를 기본으로하는 재처리물 또는 공중합체이다.

<18> 폴리에스테르, 즉 순수한 폴리에스테르 및 재활용 폴리에스테르는 지방족, 지환족 또는 방향족 디카르복시산 및 디올 또는 히드록시카르복시산으로부터 제조되는 동종폴리에스테르 또는 코폴리에스테르일 수 있다.

<19> 지방족 디카르복시산은 2 내지 40개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 지환족 디카르복시산은 6 내지 10개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 방향족 디카르복시산은 8 내지 14개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 지방족 히드로카르복시산은 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유하고, 방향족 및 지환족 히드록시카르복시산은 7 내지 14개의 탄소 원자를 함유한다.

<20> 지방족 디올은 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 지환족 디올은 5 내지 8개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 방향족 디올은 6 내지 16개의 탄소 원자를 함유할 수 있다.

<21> 방향족 디올은 2개의 히드록시 기가 하나의 방향족 탄화수소 라디칼 또는 상이한 방향족 탄화수소 라디칼에 결합된 디올을 의미한다.

<22> 폴리에스테르는 디카르복시산을 기준으로 소량의 이관능성 이상의 단량체[예컨대 펜타에리트리톨, 트리멜리트산, 1,3,5-트리스-(히드록시페닐)벤젠, 2,4-디히드록시벤조산 또는 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)프로판], 예컨대 0,1 내지 3 몰%로 분지될 수 있다.

<23> 폴리에스테르가 2 이상의 단량체를 기본으로 한다면, 상기 단량체는 임의로 분포하거나 블록 공중합체일 수 있다.

<24> 적합한 디카르복시산은 직쇄 및 측쇄 포화 지방족 디카르복시산, 방향족 디카르복시산 및 지환족 디카르복시산이다.

<25> 적합한 지방족 디카르복시산은 2 내지 40개의 탄소 원자를 함유하는 것으로, 예컨대, 옥살산, 말론산, 디메틸말론산, 숙신산, 피멜산, 아디프산, 트리메틸아디프산, 세바스산, 아젤라산 및 이합체산(올레산과 같은 불포화 지방족 카르복시산의 이합체 생성물), 알킬화 말론산 및 옥타데실숙신산과 같은 숙신산이다.

<26> 적합한 지환족 디카르복시산은 1,3-시클로부탄디카르복시산, 1,3-시클로펜탄디카르복시산, 1,3- 및 1,4-시클로헥산디카르복시산, 1,3- 및 1,4-(디카르복시메틸)시클로헥산, 및 4,4'-디시클로헥실디카르복시산이다.

<27> 적합한 방향족 디카르복시산은 특히 테레프탈산, 이소프탈산, o-프탈산, 1,3-, 1,4-, 2,6- 및 2,7-나프탈렌디카르복시산, 4,4'-비페닐디카르복시산, 디(4-카르복시페닐)술폰, 4,4'-벤조페논디카르복시산, 1,1,3-트리메틸-5-카르복시-3-(p-카르복시페닐)인단, 디(4-카르복시페닐)에테르, 비스-(p-카르복시페닐)메탄 및 비스(p-카르복시페닐)에탄이다.

<28> 방향족 디카르복시산, 특히 테레프탈산, 이소프탈산 및 2,6-나프탈렌디카르복시산이 바람직하다.

<29> 다른 적합한 디카르복시산은 -CO-NH- 기를 함유하는 것으로 DE-A 2 414 349호에 개시되어 있다. 또한 N-헤테로시클릭 고리를 함유하는 디카르복시산이 적합하고, 예컨대 카르복시알킬화, 카르복시페닐화 또는 카르복시벤질화 모노아민-s-트리아진디카르복시산(DE-A 2 121 184 및 2 533 675호 참조), 모노- 또는 비스히단토인, 벤즈이미다졸렌 또는 할로겐화 벤즈이마다졸렌 또는 파라반산으로부터 유도된 디카르복시산이다. 이들 화합물에서 카르복시알킬 기는 3 내지 20개의 탄소 원자를 함유할 수 있다.

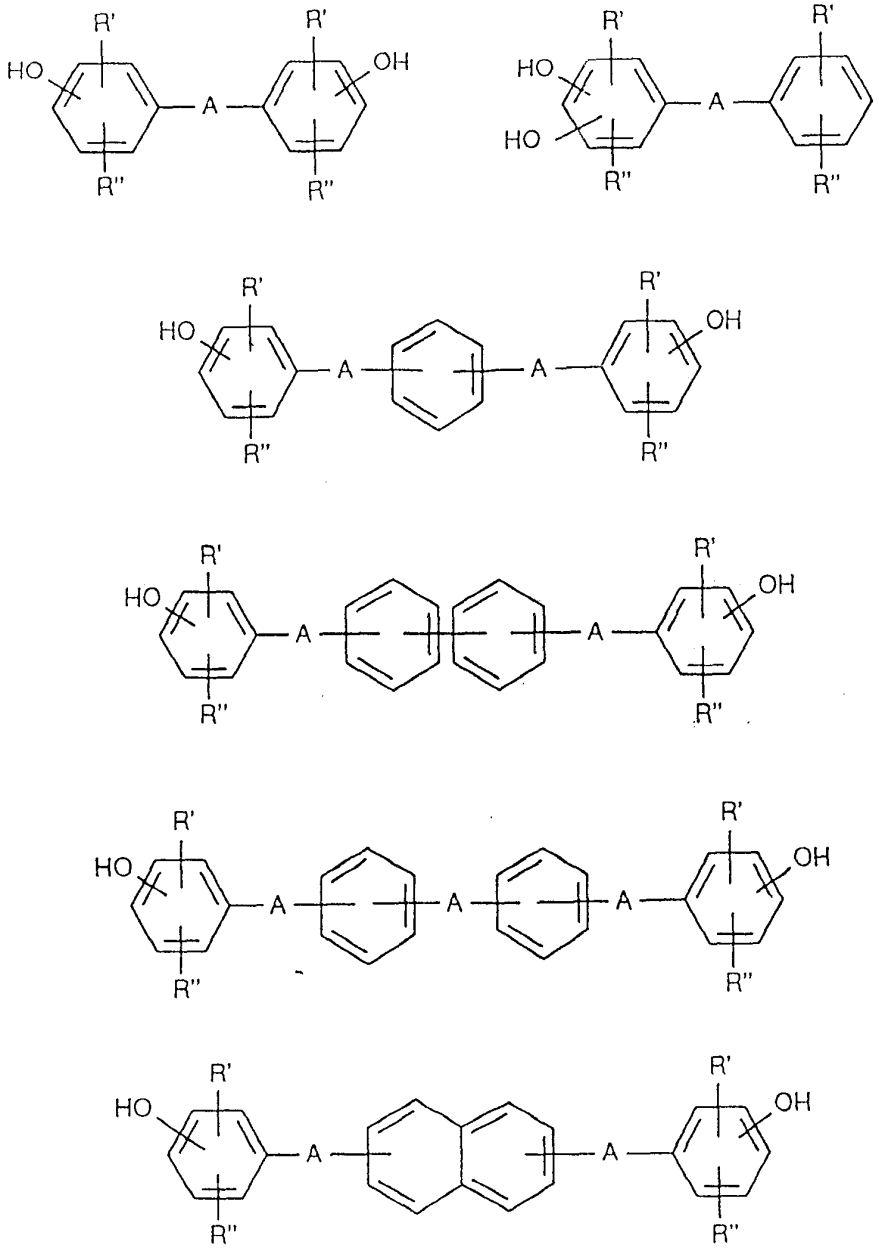
<30> 적합한 지방족 디올은 직쇄 및 측쇄 지방족 글리콜이고, 분자 내에 2 내지 12, 특히 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 것으로 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-, 1,3-, 2,3- 및 1,4-부탄디올, 펜틸 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 및 1,12-도데칸디올을 포함한다. 적합한 지환족 디올은 예컨대 1,4-디히드록시시클로헥산이다. 다른 적합한 지방족 디올은 예컨대 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산, 방향족-지방족 디올, 예컨대 p-크실릴렌 글리콜 및 2,5-디클로로-p-크실릴렌 글리콜, 2,2-(β-히드록시에톡시페닐)프로판, 뿐만 아니라 폴리옥시알킬렌 글리콜, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜이다. 알킬렌 디올은 바람직하게는 선형이며, 2 내지 4개의 탄소원자를 함유한다.

<31> 바람직한 디올은 알킬렌디올, 1,4-디히드록시시클로헥산 및 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산이다. 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올 및 1,2-, 1,3-프로필렌 글리콜이 특히 바람직하다.

<32> 더욱 적합한 지방족 디올은 β-히드록시알킬화, 특히 β-히드록시에틸화 비스페놀, 예컨대 2,2-비스[4'-(β-히드록시에톡시)페닐]프로판이다. 또 다른 비스페놀을 이하 언급한다.

<33> 적합한 지방족 디올의 다른 군은 DE-A 1 812 003, 2 342 432, 2 342 372 및 2 453 326호에 개시된 헤테로시클릭 디올을 포함한다. 그 예로는 N,N'-비스(β-히드록시에틸)-5,5-디메틸히단토인, N,N'-비스(β-히드록시프로필)-5,5-디메틸히단토인, 메틸렌비스[N-(β-히드록시에틸)-5-메틸-5-에틸히단토인], 메틸렌비스[N-(β-히드록시에틸)-5,5-디메틸히단토인], N,N'-비스(β-히드록시에틸)벤즈이미다졸론, N,N'-비스(β-히드록시에틸)테트라클로로벤즈이미다졸론 및 N,N'-비스(β-히드록시에틸)테트라브로모벤즈이미다졸론이 있다.

<34> 적합한 방향족 디올은 모노시클릭 디페놀 및 특히 각 방향족 고리에 히드록시 기를 갖는 비시클릭 디페놀이다. 방향족은 바람직하게는 페닐렌 또는 나프틸렌과 같은 방향족 탄화수소 라디칼을 의미한다. 히드로퀴논, 레조르시놀 및 1,5-, 2,6- 및 2,7-디히드록시나프탈렌 이외에, 하기 일반식의 비스페놀이 특히 언급할 만하다:



<36> 히드록시 기는 m-위치에 존재할 수 있으나, 특히 p-위치에 존재할 수 있으며, 상기 식에서, R' 및 R"은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬, Cl 또는 Br과 같은 할로겐, 또는 특히 H이다. A는 직접 결합 또는 -O-, -S-, -(O)S(O)-, -C(O)-, -P(O)(C_1-C_{20}알킬)-, 치환 또는 비치환 알킬리덴, 시클로알킬리덴 또는 알킬렌일 수 있다.

<37> 치환 또는 비치환 알킬리덴의 예로는 에틸리덴, 1,1- 및 2,2-프로필리덴, 2,2-부틸리덴, 1,1-이소부틸리덴, 펜틸리덴, 헥실리덴, 헵틸리덴, 옥틸리덴, 디클로로에틸리덴 및 트리클로로에틸리덴을 들 수 있다.

<38> 치환 또는 비치환 알킬렌의 예로는 메틸렌, 에틸렌, 페닐메틸렌, 디페닐메틸렌 및 메틸페닐메틸렌을 들 수 있다. 시클로알킬리덴의 예로는 시클로펜틸리덴, 시클로헥실리덴, 시클로헵틸리덴 및 시클로옥틸리덴을 들 수 있다.

<39> 비스페놀의 예로는 비스(p-히드록시페닐)에테르 및 티오에테르, 비스(p-히드록시페닐)술폰, 비스(p-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)-2,2'-비페닐, 페닐히드로퀴논, 1,2-비스(p-히드록시페닐)에탄, 1-페닐비스(p-히드록시페닐)메탄, 디페닐비스(p-히드록시페닐)메탄, 디페닐비스(p-히드록시페닐)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)술폰, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-p-디이소프로필벤젠, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-m-디이소프로필벤젠, 2,2-비스(3',5'-디메틸-4'-히드록시페닐)프로판, 1,1- 및 2,2-비스(p-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(p-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 1,1-디클로로- 및 1,1,1-트리클로로-2,2-비스(p-히드록시페닐)에탄, 1,1-비스(p-히드록시페닐)시클로펜탄 및 특히 2,2-비스(p-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A) 및 1,1-비스(p-히드록시페닐)시클로헥산(비느페놀 C)을 들 수 있다.

<40> 히드록시카르복시산의 적합한 폴리에스테르는 예컨대 폴리카프로락톤, 폴리피발로락톤 및 4-히드록시클로헥산카르복시산 및 4-히드록시벤조산의 폴리에스테르이다.

<41> 주로 에스테르 결합 및 기타 결합을 갖는 폴리에스테르 아미드나 폴리에스테르이미드와 같은 중

합체가 적합하다.

<42> 방향족 디카르복시산을 갖는 폴리에스테르, 특히 폴리알킬렌 테레프탈레이트가 가장 중요하다. 그래서, 폴리에스테르를 기준으로 폴리에스테르가 30 몰% 이상, 바람직하게는 40 몰% 이상의 방향족 디카르복시산 및 바람직하게는 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 30몰% 이상, 바람직하게는 40몰% 이상의 알킬렌디올로 이루어진 신규 성형 조성물이 바람직하다.

<43> 알킬렌디올이 특히 선형이고 2 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 경우는 예컨대 에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜 및 헥사메틸렌 글리콜이고, 또 방향족 디카르복시산은 특히 테레프탈산 및/또는 이소프탈산이다.

<44> 또한 본 신규 방법은 중축합물이 폴리에스테르인 경우에 특히 중요하다.

<45> 특히 적합한 폴리에스테르는 PET, PBT 및 상응하는 공중합체이며, 특별히 PET 및 이들의 공중합체가 바람직하다. 또한 수득된 PET 재처리물이 예컨대 음료 산업의 병 수집물인 경우 본 방법이 특히 중요하다. 이들 물질은 바람직하게는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복시산 및/또는 에틸렌 글리콜 및/또는 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산을 갖는 이소프탈산을 포함한다.

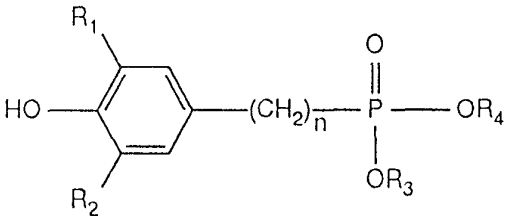
<46> 폴리카보네이트(PC)는 순수한 폴리카보네이트 뿐만 아니라 폴리카보네이트 재처리물을 의미한다. PC는 예컨대 비스페놀 A 및 포스겐 또는 트리클로로메틸 클로로포르메이트, 트리포스겐 또는 디페닐 카보네이트와 같은 포스겐 유사물로부터 얻으며, 이러한 포스겐 유사물은 축합에 의하거나, 통상은 수소화 붕소와 같은 적합한 에스테르교환 반응 촉매, 2-메틸이미다졸과 같은 아민 또는 4차 암모늄 염을 첨가함으로써 얻을 수 있다. 비스페놀 A 이외에 기타 비스페놀 성분도 사용할 수 있고 벤젠 고리에서 할로겐화될 수 있는 단량체도 사용할 수 있다. 특히 적합한 비스페놀 성분은 2,2-비스(4'-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 2,4'-디히드록시디페닐메탄, 비스(2-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시-5-프로필페닐)메탄, 1,1-비스(4'-히드록시페닐)에탄, 비스(4-히드록시페닐)시클로헥실메탄, 2,2-비스(4'-히드록시페닐)-1-페닐프로판, 2,2-비스(3',5'-디메틸-4'-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3',5'-디브로모-4'-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3',5'-디클로로-4' -히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4'-히드록시페닐)시클로도데칸, 1,1-비스(3',5'-디메틸-4'-히드록시페닐)시클로도데칸, 1,1-비스(4'-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(4'-히드록시페닐)-3,3,5,5-테트라메틸시클로헥산, 1,1-비스(4'-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로펜탄 및 상술한 비스페놀이다. 또한 폴리카보네이트는 이관능성 이상을 갖는 소량의 단량체(폴리에스테르에 대하여 상술한 바와 같은 예)를 사용함으로써 분지될 수 있다.

<47> 또한 본 신규 방법은 중축합물이 폴리카보네이트인 경우에 특히 중요하다.

<48> 신규 방법에서 사용될 수 있는 중축합 공중합체 또는 혼합물은 출발 중합체로부터 통상의 방식으로 제조할 수 있다. 폴리에스테르 성분은 바람직하게는 PBT 및 PET이고 또 PC 성분은 바람직하게는 비스페놀 A를 기본으로 한 PC 이다. 폴리에스테르 대 PC의 비율은 95:5 내지 5:95이 바람직하며, 한 성분이 75 % 이상인 비율이 특히 바람직하다.

<49> 본 발명은 생산 폐기물, 유용한 수집물, 또는 자동차 공업 또는 전기 분야의 재활용품으로부터 회수된 중축합 재처리물과 관련하여 특히 중요하다. 중축합 재처리물은 여러 분야에서 열 및/또는 가수분해에 의해 손상된다. 더욱이, 이들 재처리물은 폴리올레핀, 폴리우레탄, ABS 또는 PVC와 같이 상이한 구조를 갖는 소량의 플라스틱을 함유할 수 있다. 또한 이들 재처리물은 일반 불순물, 예컨대 염료 잔류물, 접착제, 접촉 매체 또는 페인트, 금속, 물, 오일 및 그리스 잔류물 또는 무기 염을 함유할 수 있다.

<50> 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 및 모노에스테르는 예컨대 US-A-4 778 840호에서 개시되었으며, 하기 일반식 (I)의 화합물이다:



(I)

<52> 상기 식에서,

<53> R_1이 이소프로필, t-부틸, 시클로헥실 또는 1 내지 3개의 C_1-C_4알킬 기에 의해 치환된 시클로헥실이고,

<54> R_2가 H, C_1-C_4알킬, 시클로헥실 또는 1 내지 3개의 C_1-C_4알킬 기에 의해 치환된 시클로헥실이며,

<55> R_3이 C_1-C_{20}알킬, 또는 비치환 또는 C_1-C_4알킬-치환 페닐 또는 나프틸이고,

<56> R_4가 H, C_1-C_{20}알킬, 비치환 또는 C_1-C_4알킬-치환 페닐 또는 나프틸이며;

또는 $\frac{M^{r+}}{r}$ 이고,

<58> M^{r+}는 r-가 금속 양이온이며,

<59> n이 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이고, 또

<60> r이 1, 2 또는 3이다.

<61> C_1-C_{20}알킬 치환체는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 스테아릴과 같은 라디칼이거나 또는 상응하는 측쇄 이성질체이며; C_2-C_4알킬 라디칼이 바람직하다.

<62> 바람직하게는 1 내지 3, 특히 1 또는 2개의 알킬 기를 함유하는 C_1-C_4알킬-치환 페닐 또는 나프틸은 예컨대, o-, m- 또는 p-메틸페닐, 2,3-디메틸페닐, 2,4-디메틸페닐, 2,5-디메틸페닐, 2,6-디메틸페닐, 3,4-디메틸페닐, 3,5-디메틸페닐, 2-메틸-6-에틸페닐, 4-t-부틸페닐, 2-에틸페닐, 2,6-디에틸페닐, 1-메틸나프틸, 2-메틸나프틸, 4-메틸나프틸, 1,6-디메틸나프틸 또는 4-t-부틸나프틸이다.

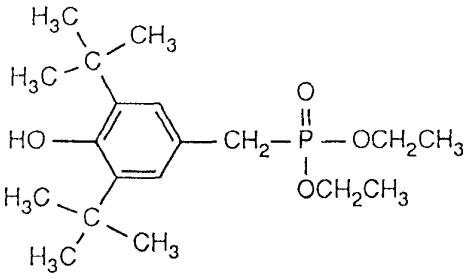
<63> 바람직하게는 1 내지 3, 특히 1 또는 2개의 측쇄 또는 직쇄 알킬 라디칼을 함유하는 C_1-C_4알킬-치환 시클로알킬은 예컨대, 시클로펜틸, 메틸시클로펜틸, 디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실, 디메틸시클로헥실, 트리메틸시클로헥실 또는 t-부틸시클로헥실이다.

<64> 1가, 2가 또는 3가 금속 양이온은 바람직하게는 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토금속 양이온, 중금속 양이온 또는 알루미늄 양이온, 예컨대 Na^+, K^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Ba^{++}, Zn^{++} 또는 Al^{+++}이다. 특히 Ca^{++}가 바람직하다.

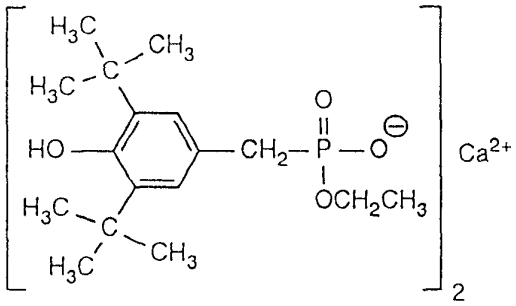
<65> 바람직한 일반식 (I)의 화합물은 R_1 또는 R_2가 하나 이상의 t-부틸 기를 함유하는 화합물이다. R_1 및 R_2가 동시에 t-부틸인 화합물이 더욱 바람직하다.

<66> n은 바람직하게는 1 또는 2이며, 특히 1이 더욱 바람직하다.

<67> 매우 바람직한 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 및 모노에스테르는 하기 일반식 (II) 및 (III)의 화합물이다:



(II)



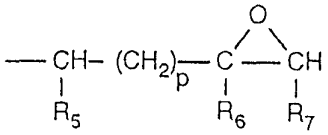
(III)

<69> 상기 일반식 (II)의 화합물은 Irganox?1222(시바-가이기)로서 시중에서 구입할 수 있고, 상기 일반식 (III)의 화합물은 Irganox?1425(시바-가이기)로서 시중에서 구입할 수 있다.

<70> 중축합물 100부를 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 5부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부의 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르를 사용한다.

<71> 본 발명에 따른 에폭시드류의 다관능성, 특히 이관능성 화합물은 지방족, 방향족, 시클로지방족, 방향지방족 또는 헤테로시클릭 구조를 가질 수 있다. 이들은 측쇄로서 에폭시 기를 함유하거나 또는 이들 기는 시클로지방족 또는 헤테로시클릭 고리계의 일부를 형성한다. 에폭시 기는 에테르 또는 에스테르 결합을 통하여 글리시딜 기로서 분자의 잔기에 결합되는 것이 바람직하거나, 또는 이들 화합물은 헤테로시클릭 아민, 아미드 또는 이미드의 N-글리시딜 유도체이다. 이들 유형의 에폭시드는 공지된 것이고 시중에서 구입할 수 있다.

<72> 에폭시드는 예컨대 2개의 에폭시드 라디칼, 예컨대 하기 일반식 (IV)를 갖는다:



(IV)

<74> 상기 식에서, R_5 및 R_7이 H이면, R_6이 H 또는 메틸이며, 또 p은 0이고; 또는, R_5 및 R_7이 함께 $-CH_2-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 이면, R_6이 H이며, 또 p은 0 또는 1이고, 이들 라디칼은 직접 C, O, N 또는 S와 결합한다.

<75> 에폭시드의 상세한 예는 다음과 같다:

<76> 1. 분자 중에 2개의 카르복시 기를 함유하는 화합물 및 에피클로로히드린 또는 글리세롤 디클로로히드린 또는 β-메틸에피클로로히드린을 반응시켜 얻을 수 있는 디글리시딜 및 디(β-메틸글리시딜)에스테르. 이 반응은 염기 존재 하에서 실시하는 것이 바람직하다.

<77> 분자 중에 2개의 카르복시 기를 함유하는 화합물은 지방족 디카르복시산이다. 이들 디카르복시산의 예는 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산 또는 이합체화되거나 또는 삼합체화된 리놀레산이다.

<78> 그러나, 또한 시클로지방족 디카르복시산 예컨대 테트라히드로프탈산,4-메틸테트라히드로프탈산,

헥사히드로프탈산 또는 4-메틸헥사히드로프탈산을 사용할 수 있다.

<79> 또한 방향족 디카르복시산 예컨대 프탈산 또는 이소프탈산을 사용할 수 있다.

<80> 2. 분자 중에 2개의 자유 알코올성 히드록시 기 및/또는 페놀성 히드록시 기를 함유하는 화합물과 치환 에피클로로히드린을 알칼리 조건하에서 또는 산 촉매 존재 하에서 반응시킨 다음 알칼리로 처리함으로써 얻을 수 있는 디글리시딜 또는 디(β-메틸글리시딜)에테르.

<81> 상기 유형의 에테르는 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 고급 폴리(옥시에틸렌)글리콜과 같은 비고리형 알코올, 프로판-1,2-디올 또는 폴리(옥시프로필렌)글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 폴리(옥시테트라메틸렌)글리콜, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 소르비톨 및 폴리에피클로로히드린으로부터 유도된다.

<82> 그러나, 이들은 또한 1,3- 또는 1,4-디히드록시시클로헥산, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판 또는 1,1-비스(히드록시메틸)시클로헥스-3-엔과 같은 시클로지방족 알코올로부터 유도될 수 있거나, 또는 이들은 N,N-비스(2-히드록시에틸)아닐린 또는 p,p'-비스(2-히드록시에틸아미노)디페닐메탄과 같은 방향족 고리을 함유한다.

<83> 이들 에폭시드 화합물은 예컨대 레조르시놀, 피로카테콜 또는 히드로퀴논과 같은 모노시클릭 페놀로부터 유도할 수 있고; 또는 이들은 4,4'-디히드록시비페닐, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 4,4'-디히드록시디페닐술폰, 9,9'-비스(4-히드록시페닐)플루오렌과 같은 폴리시클릭 페놀 또는 페놀을 산 조건하에서 얻은 포름알데히드, 예컨대 페놀 노볼락과 축합시켜 얻은 축합물을 기본으로 한다.

<84> 3. 에피클로로히드린과 2개의 아미노 수소 원자를 함유하는 아민과의 반응생성물을 탈염산화시킴으로써 얻을 수 있는 디(N-글리시딜)화합물. 이들 아민은 예컨대 아닐린, 톨루이딘, n-부틸아민, 비스(4-아미노페닐)메탄, m-크실릴렌디아민 또는 비스(4-메틸아미노페닐)메탄이다.

<85> 그러나, 디(N-글리시딜)화합물은 또한 에틸렌우레아 또는 1,3-프로필렌우레아와 같은 시클로알킬렌우레아의 N,N'-디글리시딜 유도체 및 5,5-디메틸히단토인과 같은 히단토인의 N,N'-디글리시딜 유도체를 포함한다.

<86> 4. 디(S-글리시딜)화합물, 예컨대 에탄-1,2-디티올과 같은 디티올 또는 비스(4-머캅토메틸페닐)에테르로부터 유도된 디-S-글리시딜 유도체.

<87> 5. R_5 및 R_7이 함께 $-CH_2-CH_2-$ 이고 또 n이 0인 일반식(IV)의 라디칼을 함유하는 에폭시드, 예컨대 비스(2,3-에폭시시클로펜틸)에테르, 2,3-에폭시시클로펜틸글리시딜 에테르 또는 1,2-비스(2,3-에폭시시클로펜톡시)에탄; R_5 및 R_7이 함께 $-CH_2-CH2-$ 이고 또 n이 1인 일반식(IV)의 라디칼을 함유하는 에폭시드, 예컨대 (3',4'-에폭시-6'-메틸시클로헥실)메틸 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥산카르복실레이트.

<88> 상술한 이관능성 에폭시드는, 예컨대 제조 공정 상의 이유로, 일관능성 또는 삼관능성 성분을 소량 함유할 수 있다.

<89> 방향족 구조를 함유하는 디글리시딜 화합물이 주로 사용된다.

<90> 상이한 구조를 갖는 에폭시드 혼합물도 사용할 수 있다.

<91> 한편, 삼관능성 및 다관능성 에폭시드를 더 첨가하여 분지된 생성물을 얻을 수 있다. 이런 에폭시드의 예는 다음과 같다:

<92> a) 비스페놀 A의 액체 디글리시딜 에테르, 예컨대 Araldit?GY 240, Araldit?GY 250, Araldit?GY 260, Araldit?GY 266, Araldit?GY 2600, Araldit?MY 790;

<93> b) 비스페놀 A의 고체 디글리시딜 에테르, 예컨대 Araldit?GT 6071, Araldit?GT 7071, Araldit?GT 7072, Araldit? GT 6063, Araldit? GT 7203, Araldit? GT 6064, Araldit? GT 7304, Araldit? GT 7004, Araldit? GT 6084, Araldit? GT 1999, Araldit? GT 7077, Araldit? GT 6097, Araldit? GT 7097, Araldit? GT 7008, Araldit?GT 6099, Araldit?GT 6608, Araldit?GT 6609, Araldit?GT 6610;

<94> c) 비스페놀 F의 액체 디글리시딜 에테르, 예컨대 Araldit?GY 281, Araldit?GY 282, Araldit? PY 302, Araldit? PY 306;

<95> d) 테트라페닐에탄의 고체 폴리글리시딜 에테르, 예컨대 CG Epoxy Resin?0163;

<96> e) 페놀-포름알데히드 노볼락의 고체 및 액체 폴리글리시딜 에테르, 예컨대 EPN 1138, EPN 1139, GY 1180, PY 307;

<97> f) o-크레졸-포름알데히드 노볼락의 고체 및 액체 폴리글리시딜 에테르, 예컨대 ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280, ECN 1299;

<98> g) 알코올의 액체 글리시딜 에테르, 예컨대 Shell? 글리시딜 에테르 162, Araldit? DY 0390, Araldit?DY 0391;

<99> h) 카르복시산의 액체 글리시딜 에테르, 예컨대 Shell?Cardura E 테레프탈레이트, 트리멜리테이트, Araldit?PY 284 또는 방향족 글리시딜 에스테르의 혼합물 예컨대 Araldit?PT 910;

<100> i) 고체 헤테로시클릭 에폭시 수지(트리글리시딜 이소시아누레이트), 예컨대 Araldit? PT 810;

<101> j) 액체 시클로지방족 에폭시 수지, 예컨대 Araldit?CY 179;

<102> k) p-아미노페놀의 액체 N,N,O-트리글리시딜 에테르, 예컨대 Araldit? MY 0510;

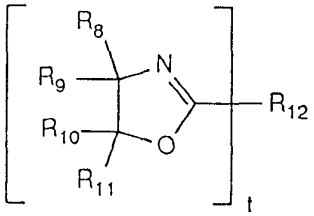
<103> l) 테트라글리시딜-4-4'-메틸렌벤즈아민 또는 N,N,N',N'-테트라글리시딜 디아미노 페닐메탄, 예컨대 Araldit?MY 720 및 Araldit?MY 721.

<104> 특히 이관능성 에폭시드는 비스페놀, 예컨대 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 비스(4-히드록시페닐)술폰 (비스페놀 S) 또는 비스(오르토-/파라-히드록시페닐)메탄 (비스페놀 F)의 혼합물을 기본으로 하는 디글리시딜 에테르가 바람직하다.

<105> 특히 비스페놀 A 디글리시딜 에테르형의 고체 에폭시드, 예컨대 Araldit?GT 6071, GT 7071, GT 7072, GT 6097 및 GT 6099; 또는 비스페놀 F형의 액체 에폭시드, 예컨대 Araldit?GY 281 또는 PY 306이 바람직하다.

<106> 중축합물 100부를 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 5부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부의 디에폭시드를 사용한다.

<107> 본 발명에 따른 옥사졸린류의 다관능성, 특히 삼관능성 화합물은 공지되어 있으며, 예컨대 EP-A-0 583 807호에 기재되어 있고, 예컨대 하기 일반식 (V)의 화합물이다;



(V) (V)

<109> 상기 식에서, R_8, R_9, R_{10} 및 R_{11}은 서로 독립적으로 H, 할로겐, C_1-C_{20}알킬, C_4-C_{15}시클로알킬, 비치환 또는 C_1-C_4알킬-치환 페닐, C_1-C_{20}알콕시 또는 C_2-C_{20}카르복시알킬이고,

<110> t가 3일 때,

R_{12}는 사슬 중간에 O, S 또는 $>N-R_{13}$ 를 가질 수 있는, 1 내지 18개의 탄소

<112> 원자를 갖는 3가 직쇄, 측쇄 또는 시클릭 지방족 라디칼이고, 또는 R_{12}가 비치환 또는 C_1-C_4알킬-치환 벤젠트리일 라디칼이며,

<113> t가 2일 때,

R_{12}는 사슬 중간에 O, S 또는 $>N-R_{13}$ 를 가질 수 있는, 1 내지 18개의 탄소

<115> 원자를 갖는 2가 직쇄, 측쇄 또는 시클릭 지방족 라디칼이고, 또는 R_{12}가 비치환 또는 C_1-C_4알킬-치환 페닐렌 라디칼이며,

<116> R_{13}이 C_1-C_8알킬이고, 또

<117> t가 2 또는 3이다.

<118> 할로겐은, 예컨대 F, Cl, Br 또는 I이며, 특히 Cl이 바람직하다.

<119> C_1-C_{20}알킬은 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, s-부틸, 이소부틸, t-부틸, 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, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 아이코실 또는 도코실이다. 바람직한 R_8, R_9, R_{10} 및 R_{11}은 C_1-C_{12}알킬, 특히 C_1-C_8알킬, 예컨대 C_1-C_4알킬이다.

<120> C_4-C_{15}시클로알킬, 특히 C_5-C_{12}시클로알킬은, 예컨대 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 또는 시클로도데실이다. C_5-C_8시클로알킬이 바람직하며, 특히 시클로헥실이 바람직하다.

<121> 바람직하게는 1 내지 3, 특히 1 또는 2개의 알킬 기를 함유하는 C_1-C_4알킬-치환 페닐은, 예컨대 o-, m- 또는 p-메틸페닐, 2,3-디메틸페닐, 2,4-디메틸페닐, 2,5-디메틸페닐, 2,6-디메틸페닐, 3,4-디메틸페닐, 3,5-디메틸페닐, 2-메틸-6-에틸페닐, 4-t-부틸페닐, 2-에틸페닐 또는 2,6-디에틸페닐이다.

<122> C_1-C_{20}알콕시는 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 예컨대 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, 펜톡시, 이소펜톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 데실옥시, 테트라데실옥시, 헥사데실옥시 또는 옥타데실옥시이다. 바람직한 R_8, R_9, R_{10} 및 R_{11}은 C_1-C_{12}알콕시, 특히 C_1-C_8알콕시, 예컨대 C_1-

C_4알콕시이다.

<123> C_2-C_{20}카르복시알킬은 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 예컨대 카르복시메틸, 카르복시에틸, 카르복시프로필, 카르복시부틸, 카르복시펜틸, 카르복시헥실, 카르복시헵틸, 카르복시옥틸, 카르복시노닐, 카르복시데실, 카르복시운데실, 카르복시도데실, 2-카르복시-1-프로필, 2-카르복시-1-부틸 또는 2-카르복시-1-펜틸이다. 바람직한 R_8, R_9, R_{10} 및 R_{11}은 C_2-C_{12}카르복시알킬, 특히 C_2-C_8카르복시알킬, 예컨대 C_2-C_4카르복시알킬이다.

사슬 중간에 O, S 또는 $>N-R_{13}$ 를 가질 수 있는, 1 내지 18개의 탄소 원자

<125> 를 갖는 3가 직쇄, 측쇄 또는 시클릭 지방족 라디칼은 3개의 결합이 동일하거나 또는 상이한 원자에 있다. 이들의 예는 메탄트리일, 1,1,1-에탄트리일, 1,1,1-프로판트리일, 1,1,1-부탄트리일, 1,1,1-펜탄트리일, 1,1,1-헥산트리일, 1,1,1-헵탄트리일, 1,1,1-옥탄트리일, 1,1,1-노난트리일, 1,1,1-데칸트리일, 1,1,1-운데칸트리일, 1,1,1-도데칸트리일, 1,2,3-프로판트리일, 1,2,3-부탄트리일, 1,2,3-펜탄트리일, 1,2,3-헥산트리일, 1,1,3-시클로펜탄트리일, 1,3,5-시클로헥산트리일, 3-옥소-1,1,5-펜탄트리일, 3-티오-1,1,5-펜탄트리일 또는 3-메틸아미노-1,1,5-펜탄트리일이다.

사슬 중간에 O, S 또는 $>N-R_{13}$ 를 가질 수 있는, 1 내지 18개의 탄소 원자

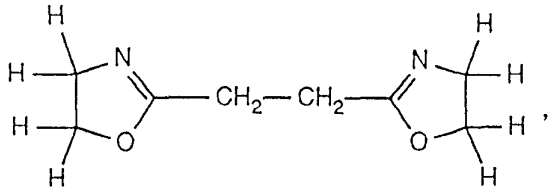
<127> 를 갖는 2가 직쇄, 측쇄 또는 시클릭 지방족 라디칼은 3개의 결합이 동일하거나 또는 상이한 원자에 있다. 이들의 예는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌 또는 도데실렌이다.

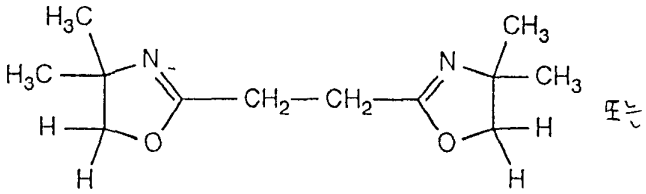
<128> 바람직하게는 1 내지 3, 특히 1 또는 2개의 알킬 기를 함유하는 C_1-C_4알킬-치환 벤젠트리일은, 예컨대 1,2,4-벤젠트리일, 1,3,5-벤젠트리일, 3-메틸-1,2,4-벤젠트리일 또는 2-메틸-1,3,5-벤젠트리일이다. 특히 1,2,4-벤젠트리일 및 1,3,5-벤젠트리일이 바람직하다.

<129> R_8, R_9, R_{10} 및 R_{11}이 서로 독립적으로 H 또는 C_1-C_4알킬이고, 또 R_{12}가 1,2,4-벤젠트리일 또는 1,3,5-벤젠트리일인 일반식 (V)의 화합물이 특히 중요하다.

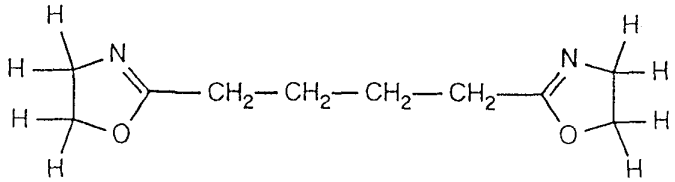
<130> 일반식 (V)의 화합물, 예컨대 2,2',2"-(1,3,5-벤젠트리일)트리스-2-옥사졸린, 2,2',2"-(1,2,4-벤젠트리일)트리스-4,4-디메틸-2-옥사졸린; 2,2',2"-(1,3,5-벤젠트리일)트리스-4,4-디메틸-2-옥사졸린; 2,2',2"-(1,2,4-벤젠트리일)트리스-5-메틸-2-옥사졸린, 또는 2,2',2"-(1,3,5-벤젠트리일)트리스-5-메틸-2-옥사졸린이 특별히 중요하다.

<131> 본 발명에 따른 비스옥사졸린류의 바람직한 이관능성 화합물은 티. 룬트젠스(T. Loontjens) 일행의 Makromol. Chem., Macromol. Symp. 75. 211-216(1993년)페이지에 기재되어 있으며, 예컨대 하기 화합물이다:





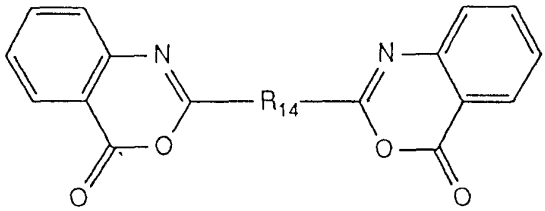
또는



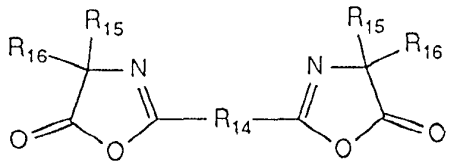
<133> 중축합물 100부를 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 5부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부의 옥사졸린을 사용한다. 추가의 바람직한 비스옥사졸린은 에프. 뵈메(F. Bohme) 일행의 Die Angewandte Makromolekulare Chemie 224, 167-178(1995년)페이지 및 DE-A-4 140 333호에 기재되어 있다.

<134> 본 발명에 따른 옥사진 또는 옥사졸론류의 다관능성, 특히 이관능성 화합물은 공지되어 있으며, 예컨대 에이치 이나타(H. Inata) 일행의 J. Applied Polymer Scicnce 32권, 4581-4594(1986년)페이지에

기재되어 있으며, 예컨대 하기 일반식 (VIa) 또는 (VIb)의 화합물이다:



(VIa)



(VIb)

<136> 상기 식에서,

<137> R_{14}는 직접 결합 또는 비치환 또는 C_1-C_4알킬-치환 페닐렌이고, 또

<138> R_{15} 및 R_{16}은 서로 독립적으로 H 또는 C_1-C_4알킬이다.

<139> 특히 R_{14} 는 직접 결합, 특히 2,2'-비스(4H-3,1-벤즈옥사진-4-온)인 상기 일반식 (VIa) 또는 (VIb)의 화합물이 바람직하다.

<140> 중축합물 100부를 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 5부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부의 옥사진 또는 옥사졸론을 사용한다.

<141> 본 발명에 따른 이소시아네이트로부터의 다관능성, 특히 이관능성 화합물은 공지되어 있으며, 예컨대 하기 일반식 (VII)의 화합물이다:

$$O=C=N-R_{23}-N=C=O \qquad (VII)$$

<143> 상기 식에서, R_{23}은 C_1-C_{20}알킬렌 또는 폴리메틸렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 시클로알킬렌이다.

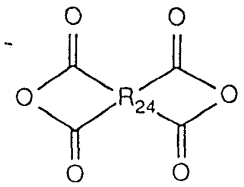
<144> 바람직한 디이소시아네이트는 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 아이코산-1,20-디이소시아네이트, 4-부틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, $OCN(CH_2)_2O(CH_2)_2NCO$, 톨루엔-2,4-디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 크실일렌 디이소시아네이트, 3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트, 술포닐 디이소시아네이트, 디페닐메탄의 3,3'-, 4,4'- 및 3,4'-디이소시아네이트, 2,2-디페닐프로판 및 디페닐 에테르, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이토비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이토디페닐 및 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄이다.

<145> 이들 디이소시아네이트는 시중에서 구입할 수 있으며, 또는 시판되는 아민으로부터 제조할 수 있다.

<146> 그러나, 또한 디이소시아네이트 생성제, 예컨대 중합성 우레탄, 우레트디온 이합체 및 고급 올리고머, 시아누레이트 중합체, 우레탄 및 시아누레이트 중합체의 중합성 우레탄 및 쉽스 염기(Schiff's base)의 열분해성 부가 생성물을 사용할 수 있다.

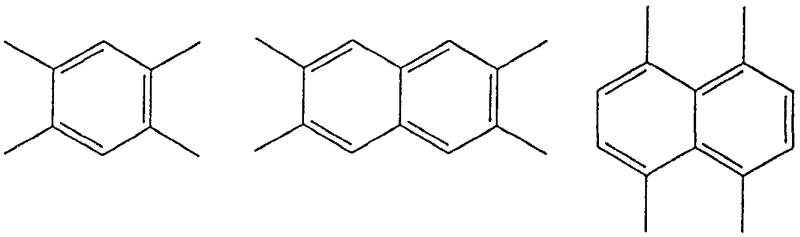
<147> 중축합물 100부를 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 5부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부의 이소시아네이트를 사용한다.

<148> 본 발명에 따른 무수물로부터의 다관능성, 특히 이관능성 화합물은 공지되어 있으며, 예컨대 하기 일반식 (VIII)의 화합물이다:



(VIII)

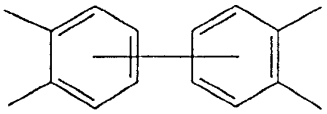
<150> 상기 식에서, R_{24}는 하기 일반식 (VIIIa) 내지 (VIIIj)의 라디칼이다:

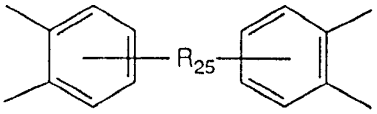


(VIIIa) (VIIIb)

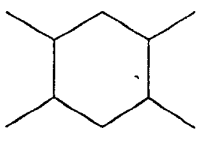
(VIIIc)

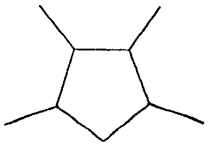
(VIIId)

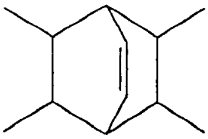




(VIIIe)

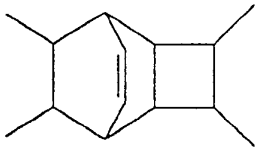


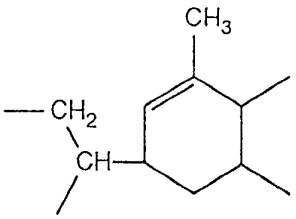




(VIIIf) (VIIIg) (VIIIh)

(VIIIi)





(VIIIj)

<153> 상기 식에서, R_{25}는 $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -S-, -O-, (O)S(O)-, -NHCO-, -CO- 또는 $-P(O)(C_1-C_{20}$알킬)-이고, 상기 일반식 (VIIIa) 내지 (VIIIe)에서 방향족 고리는 비치환 또는 하나 이상의 C_1-C_6알킬 기, C_1-C_6알콕시 기 또는 할로겐 원자에 의해 치환된다.

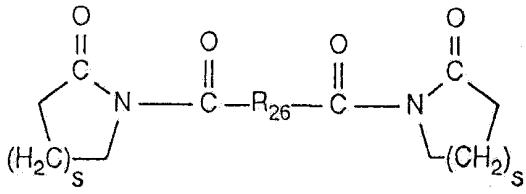
<154> 삼관능성 무수물의 예는 멜리트 무수물이다.

<155> 방향족 고리를 함유하는 테트라카르복시산 이무수물이 바람직하다. 이들 테트라카르복시산 무수물은 시중에서 구입할 수 있다.

<156> 또한, 서로 다른 구조를 갖는 테트라카르복시산 이무수물의 혼합물을 사용할 수도 있다.

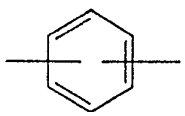
<157> 중축합물 100부를 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 5부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부의 무수물을 사용한다.

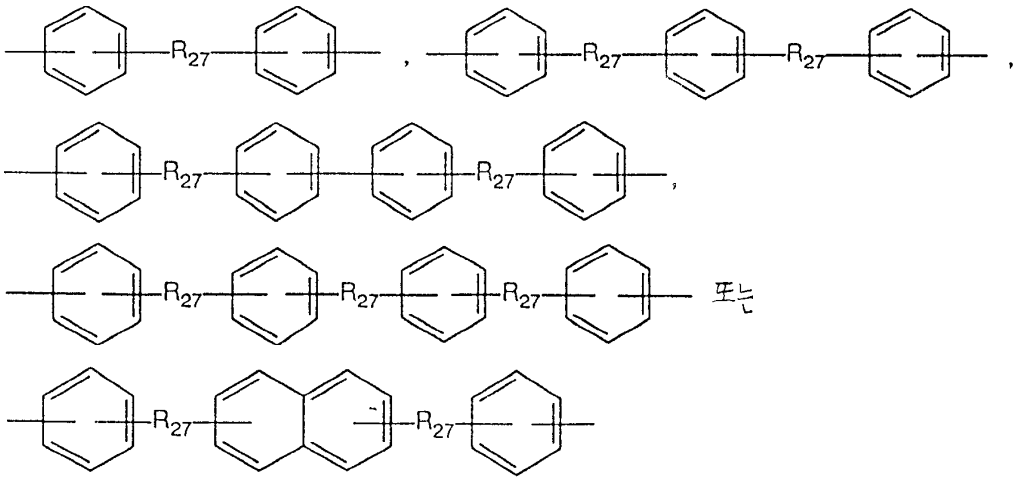
<158> 본 발명에 따른 아실락탐류의 다관능성, 특히 이관능성 화합물은 공지되어 있으며, 예컨대 하기 일반식 (IX)의 화합물이다:



(IX)

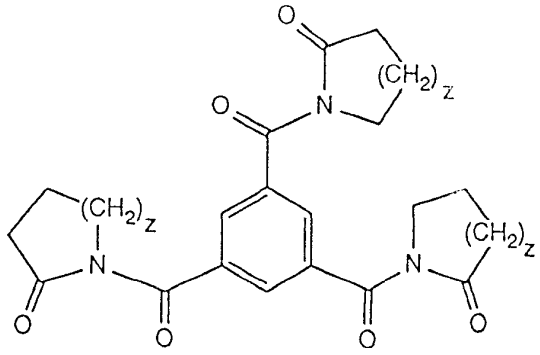
<160> 상기식에서, s는 1 내지 16, 특히 5 내지 10의 수이고, 또

R_{26}은 방향족 라디칼, 예컨대 하기 일반식 중 하나이다: ,



<166> 상기 식에서, R_{27}은 라디칼 $-CH_2-$, $-C(O)-$, $-P(O)(C_1-C_{18}$알킬$)-$, $-(O)S(O)-$, $-O-$ 또는 $-S-$ 중 하나이다.

<167> 본 발명에 따른 아실락탐류의 삼관능성 화합물은 공지되어 있으며, 예컨대 하기 일반식 (IXa)의 화합물이다:



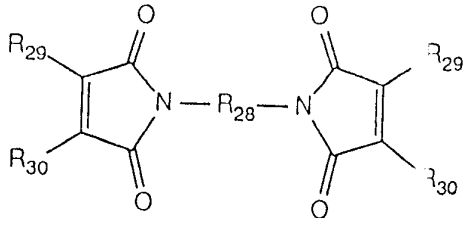
(IXa)

<169> 상기 식에서, z는 1 내지 16, 특히 3 내지 9의 수이다.

<170> 락탐 고리가 카프로락탐 또는 라우로락탐인 상기 일반식 (IXa)의 삼관능성 아실락탐이 바람직하다.

<171> 중축합물 100부를 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 5부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부의 아실락탐을 사용한다.

<172> 본 발명에 따른 말레이미드류의 다관능성, 특히 이관능성 화합물은 공지되어 있으며, 예컨대 하기 일반식 (X)의 화합물이다:



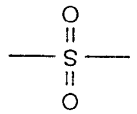
(X)

<174> 상기 식에서,

<175> R_{28}은 지방족, 방향족, 시클로지방족 또는 헤테로시클릭 라디칼이고; 또

<176> R_{29} 및 R_{30}은 서로 독립적으로 H, C_1-C_4알킬, C_1-C_6알콕시, 페닐 또는 페녹시이다.

<177> 지방족, 방향족, 시클로지방족 또는 헤테로시클릭 라디칼은 40개 이하의 탄소 원자를 가지며, 비치환 또는 치환될 수 있으며, 또한 사슬 중간에 $-O-$, $-S-$,

$-(CH_2)_{1-6}-$, $-C(O)-$, $-P(O)(C_1-C_{18}$알킬$)-$ 또는 $-(O)S(O)-$(라디칼  을

<179> 나타냄)을 가질 수 있다. 가능한 치환체의 예로는 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}알콕시, 히드록시, 페닐 및 페녹시를 들 수 있다.

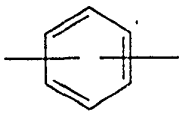
<180> 지방족 라디칼 R_{28}은 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, n-헥실, n-옥틸,

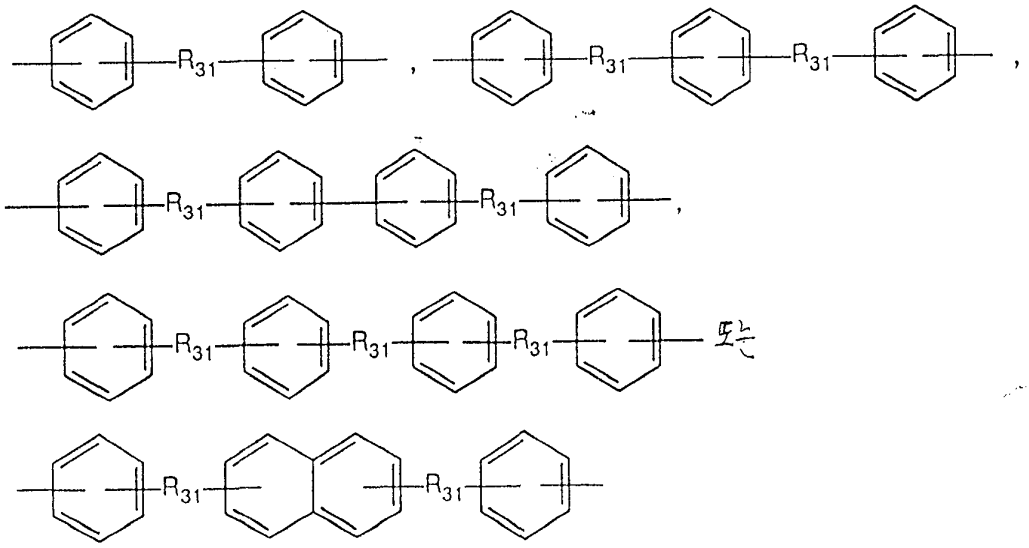
2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실과 같은 알킬 라디칼로부터, 또는 추가의 분지 이성질체로부터 유도될 수 있는 C_1-C_{18}폴리메틸렌 라디칼이다.

<181> 방향족 라디칼 R_{28}은 예컨대 페닐렌, 비페닐렌 또는 나프틸렌과 같은 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 라디칼이거나 또는 -O-, -S-, $-(CH_2)_{1-6}-$, -C(O)-, P(O)(C_1-C_{18}알킬)- 또는 -(O)S(O)-과 같은 기 중에서 어느 하나에 의해 연결된 페닐렌 또는 비펜닐렌 라디칼이다.

<182> 시클로지방족 라디칼 R_{28}은 예컨대 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌 또는 시클로옥틸렌과 같은 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 라디칼이다.

<183> 헤테로시클릭 라디칼 R_{28}은 예컨대 피리딜렌, 피리다질렌 또는 피라졸릴렌과 같은 N-함유 5- 또는 6-원 고리이다.

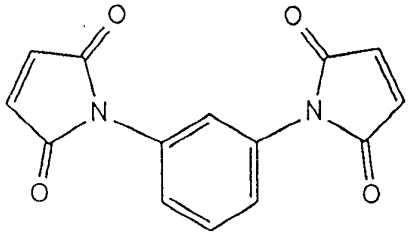
R_{28}은 방향족 라디칼, 예컨대 하기 일반식 중 하나이다: ,



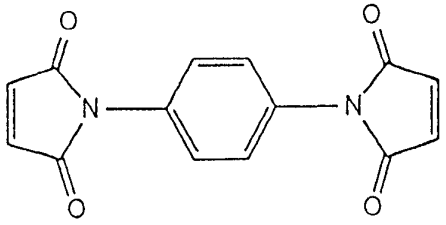
<185> 상기 식에서, R_{31}은 라디칼 $-CH_2-$, -C(O)-, -P(O)(C_1-C_{18}알킬)-, -(O)S(O)-, -O- 또는 -S- 중 하나이다.

<186> R_{29} 및 R_{30}은 서로 독립적으로 H 또는 C_1-C_4알킬이 바람직하고; R_{29}는 특히 H가 바람직하고 R_{30}은 특히 H 또는 메틸이 바람직하며; 또 R_{29} 및 R_{30}은 H가 더욱 바람직하다.

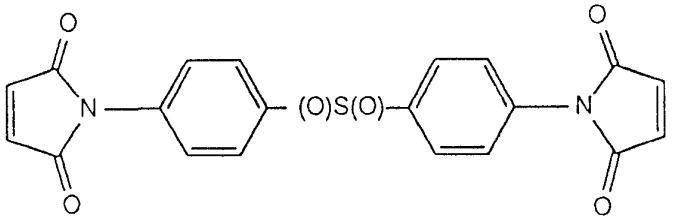
<187> 하기 일반식의 화합물이 특히 바람직하다:



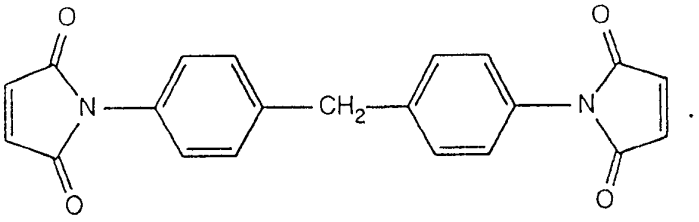
,



,



또는



.

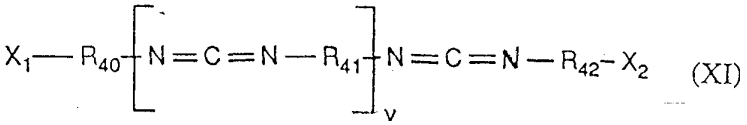
<189> 비스말레이미드는 디아민과 말레산 무수물을 반응시켜 수득하며, 몇몇은 시판되고 있다. 추가로 적합한 비스말레이미드는 WO-A-93/24 488호[티. 씨. 모톤(T. C. Morton) 일행]에 기재되어 있다.

<190> 중축합물 100부를 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 5부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부의 말레이미드를 사용한다.

<191> 본 발명에 따른 알코올류 다관능성 화합물은 예컨대 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 비스트리메틸올프로판, 비스트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 소르비톨, 말티톨, 이소말티톨, 락티톨, 리카신, 만니톨, 락토스, 레우크로스, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, 팔라티니톨, 테트라메틸올시클로헥사놀, 테트라메틸올시클로펜타놀, 테트라메틸올시클로피라놀, 글리세롤, 디글리세롤, 폴리글리세롤 또는 1-O-α-D-글리코피라노실-D-만니톨 디히드레이트이다. 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트가 특히 바람직하다.

<192> 중축합물 100부를 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 5부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부의 다관능성 알코올을 사용한다.

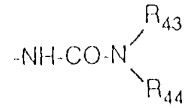
<193> 본 발명에 따른 카보디이미드류의 다관능성, 특히 이관능성 화합물은 공지되어 있으며, 예컨대 하기 일반식 (XI)의 화합물이다:



(XI)

<195> 상기 식에서,

<196> R_{40}, R_{41}, 및 R_{42}는 서로 독립적으로 C_1-C_{12}알킬렌, C_6-C_{13}시클로알킬렌 또는 비치환 또는 C_1-C_4알킬-치환 펜닐렌 또는 나프틸렌이고,

X_1 및 X_2는 서로 독립적으로 H,  또는 -NH-CO-OR_{45}이고,

<198> R_{43}, R_{44} 및 R_{45}는 서로 독립적으로 C_1-C_{12}알킬, C_6-C_{13}시클로알킬 또는 비치환 또는 C_1-C_4알킬-치환 펜닐 또는 나프틸이고, 또

<199> v는 0 내지 100의 수이다.

<200> C_1-C_{12}알킬렌은 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 예컨대 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 데트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 데카메틸렌 또는 도데타메틸렌이다. R_{40}, R_{41} 및 R_{42}는 예컨대 C_2-C_{10}알킬렌, 특히 C_2-C_8알킬렌이 바람직하다.

<201> C_6-C_{13}시클로알킬렌은 2개의 자유 가를 갖고 하나 이상의 고리 단위를 함유하는 포화 탄화수소이며, 예컨대 시클로헥실렌, 시클로헵틸렌 또는 시클로옥틸렌이다. 시클로헥실렌이 바람직하다.

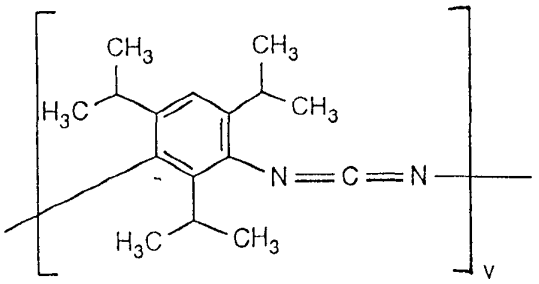
<202> 비치환 또는 C_1-C_4알킬-치환 펜닐렌 또는 나프틸렌은 예컨대 1,2-, 1,3- 또는 1,4-페닐렌 또는 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,7-, 2,6- 또는 2,7-나프틸렌이다. 1,4-페닐렌이 바람직하다.

<203> C_1-C_{12}알킬은 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, s-부틸, 이소부틸, t-부틸, 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 또는 1,1,3,3-테트라메틸펜틸이다.

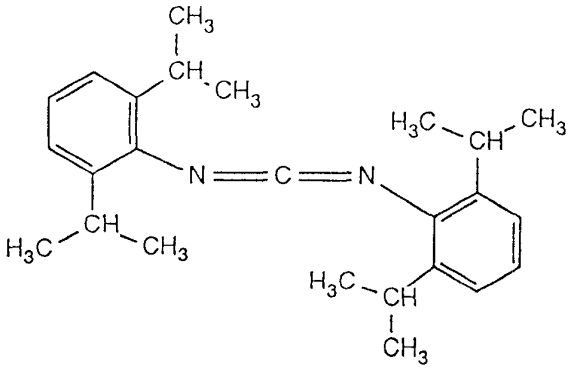
<204> C_6-C_{13} 시클로알킬은 예컨대, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 또는 시클로도데실이다. C_6-C_8시클로알킬, 특히 시클로헥실이 바람직하다.

<205> 바람직하게는 1 내지 3, 특히 1 또는 2개의 알킬 기를 함유하는 C_1-C_4알킬-치환 페닐 또는 나프틸은 예컨대, o-, m- 또는 p-메틸페닐, 2,3-디메틸페닐, 2,4-디메틸페닐, 2,5-디메틸페닐, 2,6-디메틸페닐, 3,4-디메틸페닐, 3,5-디메틸페닐, 2-메틸-6-에틸페닐, 4-t-부틸페닐, 2-에틸페닐-2,4,6-트리이소프로필페닐, 2,6-디에틸페닐, 2-메틸나프틸 또는 1-메틸나프틸이다.

<206> 특히 바람직한 카보디이미드는 하기 일반식 (XIa)의 폴리(2,4,6-트리이소프로필-1,3-페닐렌카보디이미드)이다:


(XIa)

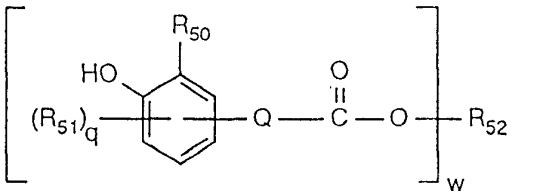
<208> 또한 특히 바람직한 카보디이미드는 하기 일반식 (XIb)의 안정화제 7000[?](Raschig사 제조, 독일)로서 시중에서 구입할 수 있다:


(XIb).

<210> 또한 바람직한 카보디이미드는 EP-A-0 623 589호 및 EP-A-0 628 541호에 기재되어 있다.

<211> 중축합물 100부를 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 5부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부의 다관능성 카보디이미드를 사용한다.

<212> 본 발명에 따른 에스테르류의 다관능성 화합물은 공지되어 있으며, 예컨대 EP-A-0 565 487호에 기재되어 있다. 바람직한 다관능성 에스테르는 예컨대 하기 일반식 (XII)의 화합물이다:

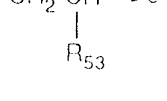
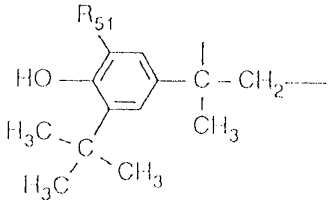

(XII)

<214> 상기 식에서,

<215> R_{50}은 C_1-C_{18}알킬, C_5-C_{12}시클로알킬, 페닐 또는 C_7-C_9페닐알킬이고,

<216> R_{51}은 H, C_1-C_{18}알킬, C_5-C_{12}시클로알킬, 페닐 또는 C_7-C_9페닐알킬이며,

<217> q는 0, 1 또는 2이고,

Q는 $-C_mH_{2m}-$,  또는  이며,

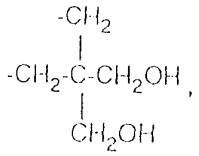
<219> R_{51}은 상기 정의한 바와 같고,

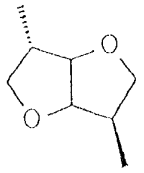
<220> m은 0 내지 3의 정수이며,

<221> R_{52}은 C_1-C_8알킬이고, 또

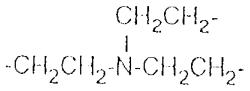
<222> w는 2 내지 6의 정수이며,

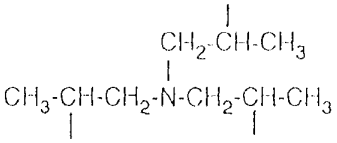
<223> w가 2이면,

R_{52}는 2가 헥소오스 라디칼, 2가 헥시톨 라디칼, ,

$-CH_2-C\equiv C-CH_2-$ 또는  이며, 또는

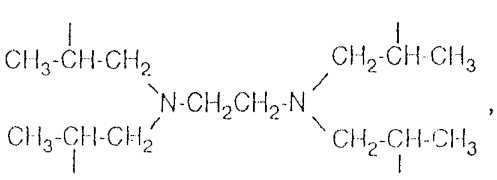
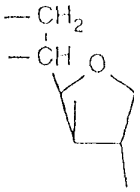
<225> w가 3이면,

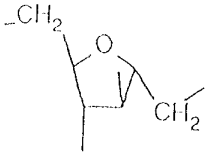
R_{52}는 3가 헥소오스 라디칼, 3가 헥시톨 라디칼, 

또는  이며, 또는

<227> w가 4이면,

<228> R_{52}는 4가 헥소오스 라디칼, 4가 헥시톨 라디칼, C_4-C_{10}알칸테트라일,

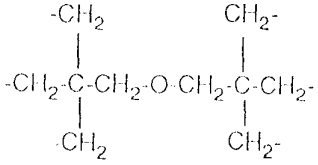
, 

 이며, 또는

<230> w가 5이면,

<231> R_{52}는 5가 헥스오스 라리칼, 5가 헥시톨 라디칼이며, 또는

w가 6이면,

R_{52}는 6가 헥시톨 라디칼 또는  이다

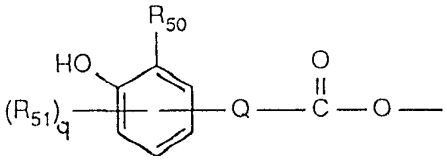
<233> C_1-C_{18}알킬은 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, s-부틸,

이소부틸, t-부틸, 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, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 또는 옥타데실이다. 바람직한 R_{50} 및 R_{51}은 C_1-C_8알킬, 특히 C_1-C_4알킬, 예컨대 t-부틸이다.

<234> C_5-C_{12}시클로알킬은, 예컨대 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로데실 또는 시클로도데실이다. R_{50} 및 R_{51}은 C_5-C_7시클로알킬이 바람직하다. 특히 시클로헥실이 바람직하다.

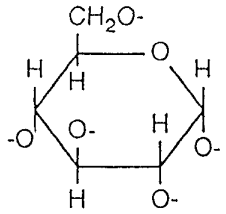
<235> C_7-C_9페닐알킬은 예컨대 벤질, α-메틸벤질, α,α-디메틸벤질 또는 2-페닐에틸이다. 벤질이 바람직하다.

<236> R_{52}가 2- 내지 6-가 헥소오스 라디칼인 경우, 이것은 예컨대 알로오스, 알트로오스, 글루코오스, 만노오스, 굴로오스, 이도오스, 갈락토오스 또는 탈로오스로부터 유도되며, 즉 상응하는 일반식 (XII)의 화합물을 얻기 위하여 1 내지 6개의 -OH 기가 하기 에스테르 기 (E-1)에 의해 치환되어야 한다.

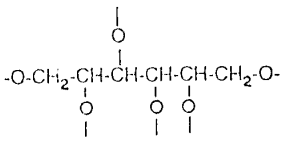


(E-1)

<238> 상기 식에서, R_{50}, R_{51}, q 및 Q는 상기 정의한 바와 같다. 예컨대, w가 5인 경우 R_{52}

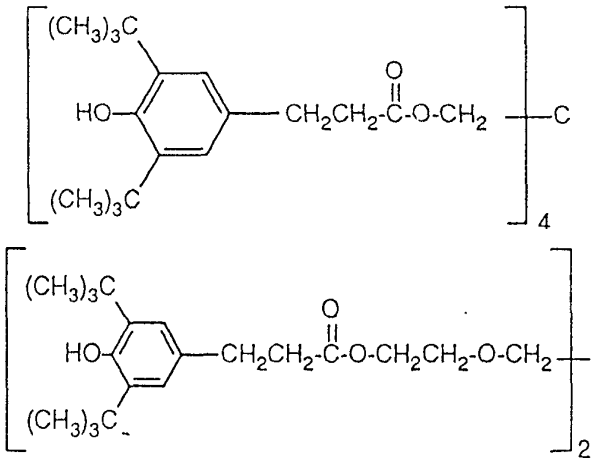
는  기일 수 있다.

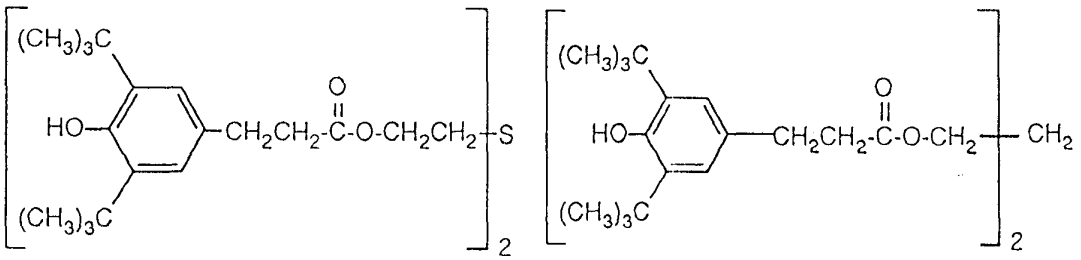
<240> R_{52}가 w-가 헥시톨 라디칼이면, 상응하는 일반식 (XII)의 화합물은 w개의 -OH기를 상술한 에스테르 기 (E-1)로 치환시킴으로써 수득한다. 6가 헥시톨 라디

칼로서 R_{52}는 예컨대,  이다. 이 기는 D-소르비톨로부터 유

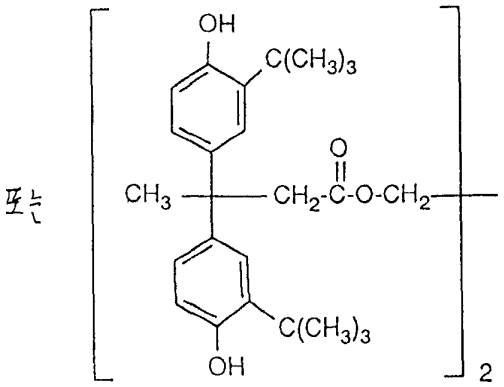
<242> 도된다.

<243> 또한 바람직한 일반식 (XII)의 화합물은 예컨대 하기 화합물이다:





또는



<248> 특히 바람직한 일반식 (XII)의 화합물은 펜타에리트리틸 테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트][Irganox? 1010(시바-가이기 아게)]이다.

<249> 중축합물 100부를 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 5부, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부의 다관능성 에스테르를 사용한다.

<250> 또한 다양한 다관능성 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다.

<251> 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르 및 다관능성 화합물 이외에, 추가의 안정화제가 중축합물에 첨가될 수 있다. 이들 추가 안정화제는 당업자에게 공지되어 있으며 최종 생성물의 특정 요건에 따라 선택된다. 특히, 광안정화제 또는 산화방지제 또는 추가 산화방지제를 부가할 수 있다("Plastics Additives Handbook", 알. 게흐터(R. Gachter) 및 에이치. 뮐러(H. Muller) 편저, 한서 출판사, 제 3판, 1990년; 특히 88/89페이지, 92/94페이지, 251/252페이지 및 258/259페이지 참조). 마찬가지로, 추가의 첨가제, 예컨대 윤활제, 이형제, 충전제 또는 강화 물질 예컨대 유리 섬유, 난연제, 대전방지제를 부가할 수 있고, 특히 PBT/PC 재처리물의 경우, 가공하는 동안 에스테르교환반응을 억제하는 첨가제를 부가할 수 있다.

<252> 특히 적합한 안정화제는 다음과 같은 것들이 있다:

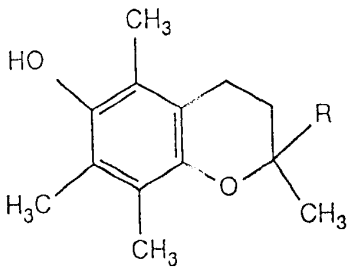
<253> 1. 산화방지제

<254> 1.1. 알킬화 모노페놀, 예컨대 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-(α-메틸시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리시클로헥실페놀, 2,6-디-t-부틸-4-메톡시메틸페놀, 선형이거나 측쇄에 분지된 노닐페놀, 예컨대 2,6-디-노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸운데스-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸헵타데스-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데스-1'-일)페놀 및 이들의 혼합물.

<255> 1.2. 알킬티오메틸페놀, 예컨대 2,4-디옥틸티오메틸-6-t-부틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디-도데실티오메틸-4-노닐페놀.

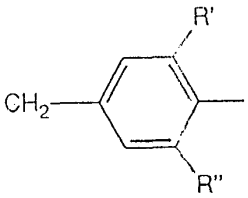
<256> 1.3. 히드로퀴논 및 알킬화 히드로퀴논, 예컨대 2,6-디-t-부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-t-부틸히드로퀴논, 2,5-디-t-아밀히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-t-부틸히드로퀴논, 2,5-디-t-부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐 스테아레이트, 비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)아디페이트.

<257> 1.4. 하기 일반식의 크로만 유도체:



<259> 상기 식에서, R은 $-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH-(CH_3)_2$ 또는 $-CH_2-CH_2-O-C(O)-Z$이고,

Z는 C_1-C_{18}알킬, $-CH_2-CH_2-S-C_{1}$-C_{18}알킬 또는



이고, 그리고 R' 및 R"은 H, 메틸 또는 t-부틸, 예컨대 α-

<261> 토코페롤, β-토코페롤, r-토코페롤, δ-토코페롤 및 이들의 혼합물(비타민E).

<262> 1.5. 히드록시화 티오디페닐 에테르, 예컨대 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-s-아밀페놀), 4,4'-비스-(2,6-디메틸-4-히드록시페닐)디술피드.

<263> 1.6. 알킬리덴비스페놀, 예컨대 2,2'-메틸렌비스(6-t-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-t-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-t-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-t-부틸페놀), 2,3'-에틸리덴비스(6-t-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-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-메틸-페닐)-3-n-도데실머캅토부탄, 에틸렌 글리콜 비스[3,3-비스(3'-t-부틸-4'-히드록시페닐)부티레이트], 비스(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)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.

<264> 1.7. O-, N- 및 S-벤질 화합물, 예컨대 3,5,3',5'-테트라-t-부틸-4,4'-디히드록시디벤질 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-히드록시벤질머캅토아세테이트.

<265> 1.8. 히드록시벤질화 말로네이트, 예컨대 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.

<266> 1.9. 방향족 히드록시벤질 화합물, 예컨대 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.

<267> 1.10. 트리아진 하합물, 예컨대 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-히드폭시페녹시)-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-히드록시페닐프로피오닐)-헥사히드로-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디시클로헥실-4-히드록시벤질)이소시아누레이트.

<268> 1.11. 벤질포스포네이트, 예컨대 디메틸-2,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디에틸-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-5-t-부틸-4-히드록시-3-메틸벤질포스포네이트, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스폰산의 모노에틸 에스테르의 칼슘 염.

<269> 1.12. 아실아미노페놀, 예컨대 4-히드록시라우르아닐리드, 4-히드록시스테아르아닐리드, 옥틸 N-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)카바메이트.

<270> 1.13. 1가 또는 다가 알코올을 갖는 β-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 에스테르, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 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]옥탄의 에스테르

<271> 1.14. 1가 또는 다가 알코올을 갖는 β-(5-t-부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)프로피온산의 에스테르, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 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]옥탄의 에스테르

<272> 1.15. 1가 또는 다가 알코올을 갖는 β-(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)프로피온산의 에스테

르, 예컨대 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 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]옥탄의 에스테르

<273> 1.16. 1가 또는 다가 알코올을 갖는 3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐아세트산의 에스테르, 예컨대 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 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]옥탄의 에스테르

<274> 1.17. β-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 아미드, 예컨대 N,N'-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)헥사메틸렌디아민, N,N'-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)트리메틸렌디아민, N,N'-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)히드라진

<275> 1.18. 아스코르브산(비타민 C)

<276> 1.19. 아민 산화방지제, 예컨대 N,N'-디-이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-s-부틸-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-톨루엔술파모일)-디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-s-부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴디페닐아민, 4-이소프로폭시디페닐아민, 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-노나노일아미노-페놀, 4-도데카노일아미노페놀, 4-옥타데카노일아미노페놀, 비스(4-메톡시페닐)아민, 2,6-4-t-부틸-4-디메틸아미노메틸페놀, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,2-비스[(2-메틸페닐)아미노]에탄, 1,2-비스(페닐아미노)프로판, (o-톨일)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 도데실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 이소프로필/이소헥실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 t-부틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디히드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, 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.

<277> 2. UV 흡수제 및 광안정화제

<278> 2.1. 2-(2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 예컨대 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-t-부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-t-부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-t-부틸-2'-히드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-t-부틸-2'-히드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-s-부틸-5'-t-부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-4'-옥틸옥시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-t-아밀-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스-(α,α-디메틸벤질)-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-t-부틸-2'-히드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸의 혼합물, 2-(3'-t-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)-카보닐에틸]-2'-히드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-t-부틸-2'-히드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-t-부틸-2'-히드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-t-부틸-2'-히드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-t-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸 및 2-(3'-t-부틸-2'-히드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀]; 폴리메틸렌글리콜300과 2-[3'-t-부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-히드록시페닐]-2H-벤조트리아졸의 에스테르 교환반응 생성물; RO이 3'-t-부틸-4'-히드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일페닐인 $[R\text{-}CH_2CH_2\text{-}COO(CH_2)_3]_2$.

<279> 2.2. 2-히드록시벤조페논, 예컨대 4-히드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리히드록시 및 2'-히드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

<280> 2.3. 비치환 또는 치환된 벤조산의 에스테르, 예컨대 4-t-부틸-페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일 레조르시놀, 비스(4-t-부틸-벤조일)레조르시놀, 벤조일 레조르시놀, 2,4-디-t-부틸페닐 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 헥사데실 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-4-t-부틸페닐 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트.

<281> 2.4. 아크릴레이트, 예컨대 에틸 α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트, 이소옥틸 α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트, 메틸 α-카보메톡시신나메이트, 메틸 α-시아노-β-메틸-p-메톡시-신나메이트, 부틸 α-시아노-β-메틸-p-메톡시-신나메이트, 메틸 α-카보메톡시-p-메톡시-신나메이트 및 N-(β-카보메톡시-β-시아노비닐)-2-메틸인돌린.

<282> 2.5. 니켈 화합물, 예컨대 적절한 경우 부가적인 리간드, 예컨대 n-부틸아민, 트리에탄올아민 또는 N-시클로헥실디에탄올아민이 있는 2,2'-티오-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀]의 니켈 착물, 예컨대 1:1 또는 1:2 착물, 니켈 디부틸 디티오카바메이트, 4-히드록시-3,5-디-t-부틸 벤질 포스폰산 모노

알킬 에스테르, 예컨대 메틸 에스테르 또는 에틸 에스테르의 니켈 염, 케톡심, 예컨대 2-히드록시-4-메틸페닐 운데실케톡심의 니켈 착물, 적절한 경우 부가적인 리간드가 있는 1-페닐-4-라우로일-5-히드록시 피라졸의 니켈 착물.

<283> 2.6. 입체장애 아민, 예컨대 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, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄-테트라카르복시레이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 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)헥사메티렌디아민과 4-시클로헥실아미노-2,6-디-클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄과 2,4,6-트리클로로-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]데칸과 에피클로로히드린의 반응 생성물.

<284> 2.7. 옥사미드, 예컨대 4,4'-디옥틸옥시옥사닐리드, 2,2'-디에톡시옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-t-부톡사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-t-부톡사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥사닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥사미드, 2-에톡시-5-t-부틸-2'-에톡사닐리드 및 그와 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-t-부톡사닐리드와의 혼합물 및 o- 및 p-메톡시-이중치환 옥사닐리드와의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시-이중치환 옥사닐리드와의 혼합물.

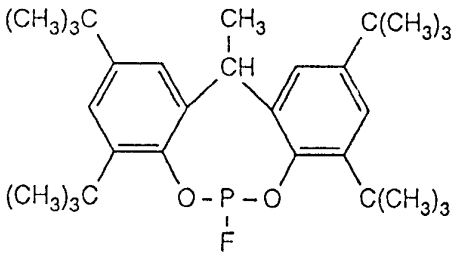
<285> 2.8. 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예컨대 2,4,6-트리스(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-히드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-트리데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-부틸옥시-프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-옥틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[4-(도데실옥시/트리데실옥시-2-히드록시프로폭시)-2-히드록시-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-도데실옥시-프로폭시)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-프로폭시)페닐]-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시페닐)-4-(4-메톡시페닐)-6-페닐-1,3,5-트리아진.

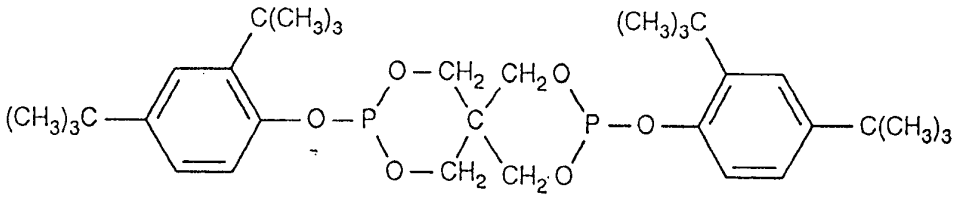
<286> 3. 금속 탈활성화제, 예컨대 N,N'-디페닐옥사미드, N-살리실알-N'-살리실로일 히드라진, N,N'-비스(살리실로일)히드라진, N,N'-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)히드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스(벤질리덴)옥살일디히드라지드, 옥사닐리드, 이소프탈로일 디히드라지드, 세바코일 비스페닐히드라지드, N,N'-디아세틸아디포일 디히드라지드, N,N'-비스(살리실로일)옥살일 디히드라지드, N,N'-비스(살리실로일)티오프로피온일 디히드라지드.

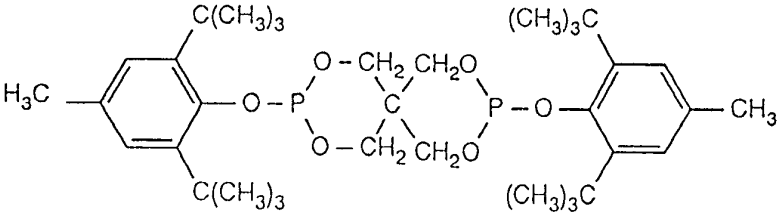
<287> 4. 포스파이트 및 포스포나이트, 예컨대 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스(t-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리스포스파이트, 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 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.

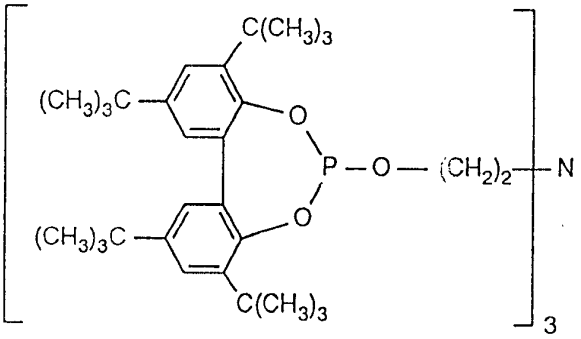
<288> 특히 바람직한 것은 하기 포스파이트이다:

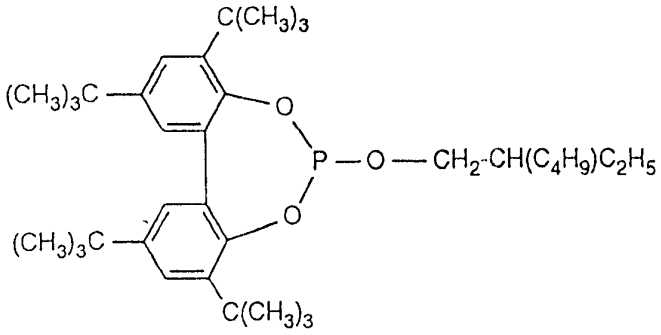
<289> 트리스-(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트;

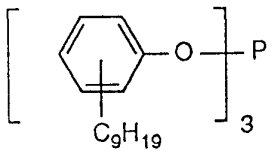


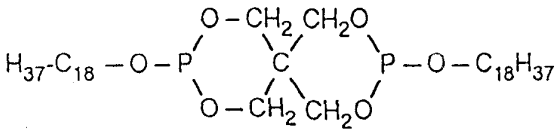


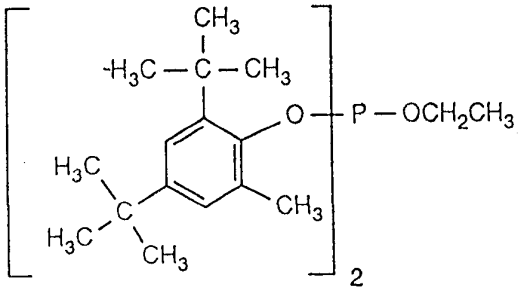












<293> 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트가 특히 바람직하다.

<294> 5. 히드록시아민, 예컨대 N,N-디벤질히드록시아민, N,N-디에틸히드록시아민, N,N-디옥틸히드록시아민, N,N-디라우릴히드록시아민, N,N-디테트라데실히드록시아민, N,N-디헥사데실히드록시아민, N,N-디옥타데실히드록시아민, N-헥사데실-N-옥타데실히드록시아민, N-헵타데실-N-옥타데실히드록시아민, 수소화 수지 아민으로부터 유도된 N,N-디알킬히드록시아민.

<295> 6. 니트론, 예컨대 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 수지 아민으로부터 유도된 N,N'-디알킬히드록시아민으로부터 유도된 니트론.

<296> 7. 티오상승제, 예컨대 디라우릴 티오디프로피오네이트 또는 디스테아릴 티오디프로피오네이트.

<297> 8. 과산화물 분해제, 예컨대 β-티오디프로핀산의 에스테르, 예컨대 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르, 머캅토벤즈이미다졸 또는 2-머캅토벤즈이미다졸의 아연염, 디부틸디티오카밤산 아연, 디옥타데실 디술피드, 펜타에리트리톨 테트라키스(β-도데실머캅토)프로피오네이트.

<298> 9. 폴리아미드 안정화제, 예컨대 요오드화물 및/또는 인 화합물과 결합한 구리 염 및 2가 망간

염.

<299> 10. 염기성 공안정화제, 예컨대 멜라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이트, 우레아 유도체, 히드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고 지방산의 알칼리금속 염 및 알칼리 토금속 염, 예컨대 스테아르산 칼슘, 스테아르산 아연, 베헨산 마그네슘, 스테아르산 마그네슘, 리시놀레산 나트륨, 팔미트산 칼륨, 피로카테콜산 안티몬 또는 피로카테콜산 주석

<300> 11. 핵 생성제, 예컨대 무기물질, 예컨대 활석, 금속 옥사이드, 예컨대 이산화 티타늄 또는 산화마그네슘, 바람직하게는 알칼리 토금속의 인산염, 탄산염 또는 황산염; 유기 화합물 예컨대 모노- 또는 폴리카르복시산 및 이들의 염, 예컨대 4-t-부틸 벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산, 숙신산 나트륨 또는 벤조산 나트륨; 중합성 화합물, 예컨대 이온성 공중합체("이오노머").

<301> 12. 충전제 및 강화제, 예컨대 탄산칼슘, 실리케이트, 유리 섬유, 유리 구, 석면, 활석, 카올린, 운모, 황산바륨, 금속 옥사이드 및 수산화물, 카본 블랙, 흑연, 목재 분말 및 기타 천연 생성물의 분말 또는 섬유, 합성 섬유.

<302> 13. 기타 첨가제, 예컨대 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 유동 첨가제, 촉매, 흐름 조절제, 광학 광택제, 내화 방지제, 대전 방지제 및 발포제.

<303> 14. 벤조푸라논 및 인돌리논, 41컨대 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-온, 3-(4-아세톡시-3,5-디메틸페닐)-5,7-디-t-부틸-벤조푸란-2-온, 3-(3,5-디메틸-4-피발로일옥시페닐)-5,7-디-t-부틸-벤조푸란-2-온.

<304> 2.1, 2.6 및 2.7항의 광안정화제가 바람직하며, 예컨대 광안정화제 Chimassorb 944, Chimassorb 119, Tinuvin 234, Tinuvin 312, Tinuvin 622, Tinuvin 770형이 있다. 또한 방향족 포스파이트 및 포스포나이트가 바람직하다.

<305> 고상 후-축합 반응은 공지된 방법으로 실시한다. 이에 관한 참고 문헌은 EP-A-0 090 915호 또는 에스. 에이. 자바린(S.A. Jabarin) 일행의 논문(Journal of Applied Polymer Science, 32권, 5315-5335페이지, 1986년)이 있다. 신규 방법에 있어서, 중축합물을 융점 이하 약 100 내지 5 ℃의 온도로 가열한다. 특히 바람직한 신규 방법으로는, 중축합물을 융점이하 약 60 내지 5 ℃, 특히 40 내지 5 ℃의 온도로 가열한다. 이 온도 범위에서, 중축합물은 필요로 하는 높은 점도의 중축합물 또는, 경우에 따라 분지성, 가교성 또는 부분 가교성 중축합물이 수득될 때까지 불활성 가스 기류 또는 진공하에서 처리한다.

<306> 에폭시드, 옥사졸린, 옥사졸론, 옥사진, 이소시아네이트, 무수물, 아실락탐, 말레이미드, 알코올, 카보디이미드 및 에스테르를 포함하는 군으로부터 선택된 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르 및 다관능성 화합물은 서로 독립적으로 분말, 액체, 과립 또는 압축상으로 첨가될 수 있고, 또는 경우에 따라 실리카 겔과 같은 기재상에서 또는 중합체 분말 또는 왁스 예컨대 폴리에틸렌 왁스와 함께 사용될 수 있다.

<307> 중축합물 100부를 기준으로, 0.01 내지 5부의 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르, 또는 0.01 내지 5부의 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르, 및 에폭시드, 옥사졸린, 옥사졸론, 옥사진, 이소시아네이트, 무수물, 아실락탐, 말레이미드, 알코올, 카보디이미드 및 에스테르를 포함하는 군으로부터 선택된 0.01 내지 5부의 다관능성 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 0.02 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부의 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르, 또는 0.02 내지 2부, 특히 0.05 내지 1부의 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르, 및 에폭시드, 옥사졸린, 옥사졸론, 옥사진, 이소시아네이트, 무수물, 아실락탐, 말레이미드, 알코올, 카보디이미드 및 에스테르를 포함하는 군으로부터 선택된 0.02 내지 2부의 다관능성 화합물을 첨가하는 것이 더욱 바람직하다.

<308> 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르 및 에폭시드, 옥사졸린, 옥사졸론, 옥사진, 이소시아네이트, 무수물, 아실락탐, 말레이미드, 알코올, 카보디이미드 및 에스테르를 포함하는 군으로부터 선택된 다관능성 화합물의 양은 중합체의 초기 분자량 및 필요로 하는 최종 분자량에 따라 다르다. 예컨대, 심하게 손상된 중축합물, 즉 저 분자량의 중축합물인 경우, 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르 또는 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르 및 에폭시드, 옥사졸린, 옥사졸론, 옥사진, 이소시아네이트, 무수물, 아실락탐, 말레이미드, 알코올, 카보디이미드 및 에스테르를 포함하는 군으로부터 선택된 다관능성 화합물을 상위 범위의 중량으로 사용하는 것이 바람직하다. 이와 반대로, 분자량을 조금만 증가시키고자 한다면, 상기 첨가제 또는 첨가제들을 저농도로 사용한다.

<309> 가교된 또는 부분 가교된, 즉 불용성 중축합물이 필요한 경우, 2개 이상의 반응 기를 함유하는 상대적으로 고농도의 다관능성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<310> 또한 반응 시간 및 온도를 통하여 최종 분자량 및 가교도를 조절할 수 있다.

<311> 또한 중축합물이 재처리물인 경우, 중축합물은 예컨대 공압출 방법에서 새로 제조한 물질과 혼합할 수 있거나 또는 새로 제조한 물질과 함께 사용할 수 있다. 이 경우에 안정화와 분자량 증가는 서로 독립적으로 실시할 수 있다.

<312> 본 발명은 또한 중축합물의 분자량을 증가시키는 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르의 용도에 관한 것이다. 이 용도에 대한 바람직한 물질은 상기 방법에서의 물질과 일치한다.

<313> 본 발명은 또한 중축합물의 분자량을 증가시키기 위한 하나 이상의 입체 장애 히드록시페닐알킬

포스폰 에스테르 또는 모노에스테르 및 에폭시드, 옥사졸린, 옥사졸론, 옥사진, 이소시아네이트, 무수물, 아실락탐, 말레이미드, 알코올, 카보디이미드 및 에스테르를 포함하는 군으로부터 선택된 다관능성 화합물을 포함하는 혼합물의 용도에 관한 것이다. 이 용도에 대한 바람직한 물질은 상기 방법에서의 물질과 일치한다.

<314> 본 발명은 또한 a) 하나의 중축합 재처리물, 및 b) 하나 이상의 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 a) 하나의 중축합 재처리물, 및 b) 하나 이상의 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르 및 c) 하나 이상의 에폭시드, 옥사졸린, 옥사졸론, 옥사진, 이소시아네이트, 무수물, 아실락탐, 말레이미드, 알코올, 카보디이미드 및 에스테르를 포함하는 군으로부터 선택된 다관능성 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

<315> 이 조성물에 대한 바람직한 물질은 상기 방법에서의 물질과 일치한다.

실시예

<316> 하기 실시예는 아무런 제한없이 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이후 기재에서, 다른 언급이 없으면, 부 및 퍼센트는 중량에 관한 것이다.

<317> 실시예 1-6: 고상 축합에 의한 재활용 PET 물질의 분자량 증가.

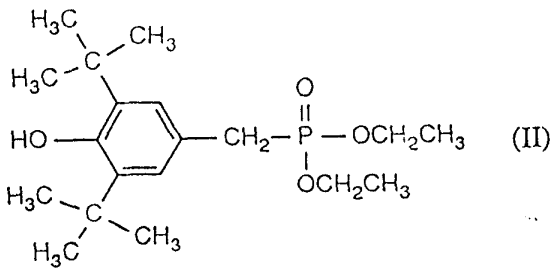
<318> 병 수집물(원산지: 스위스)로부터 재활용 PET 물질을 표 1에 명시한 첨가제와 함께 260 ℃, 쌍-스크류 압출기(Werner + Pfleiderer ZSK 25)내에서 압출시키고, 이 압출물을 과립화시키고, 그리고 나서 이 과립을 230 ℃, 약 1 밀리바의 진공하에서 23 시간 동안 회전식 건조기 안에서 고상 축합시켰다. 중합체의 고유 점도 $[\eta]$ 는 30 ℃에서 o-디클로로벤젠과 페놀의 1:1 혼합물 100 g에 중합체 1 g이 용해된 용액을 사용하여 측정하였다. 이 결과는 표 1과 같다. 고유 점도가 높을수록, 분자량도 더 크게 증가한다. "고유 점도" 난에서 "불용성"은 30 ℃에서 o-디클로로벤젠과 페놀의 1:1 혼합물 100 g에 중합체 1 g을 용해시킬 수 없기 때문에 고유 점도를 측정할 수 없음을 뜻한다.

<319> [표 1]

실시예	첨가제	고유 점도(η), [dl/g]	
		압출 후	고상 축합 후
1	———	0.44	0.89
2	0.25%의 Irganox 1425	0.47	1.08
3	0.25%의 Irganox 1222	0.51	1.18
4	0.25%의 Irganox 1425 0.25%의 Irganox 1010	0.47	1.18
5	0.25%의 Irganox 1425 0.25%의 펜타에리트리톨	0.48	불용성
6	0.25%의 Irganox 1425 0.25%의 Araldit GT 6071	0.46	불용성

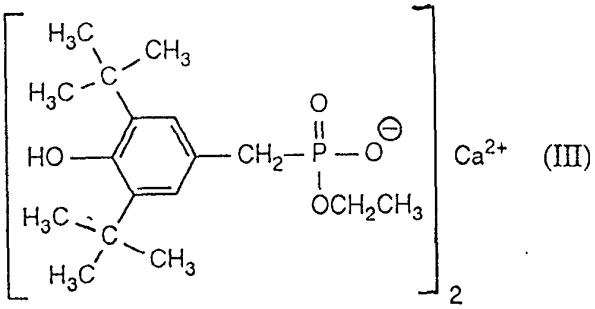
<321> 상기 표 1은 본 발명에 따른 실시예 2 내지 6에서 고유 점도가 뚜렷하게 증가함을 나타내며, 이것은 분자량의 증가를 뜻한다.

<322> Irganox® 1222(시바-가이기)는 하기 일반식 (II)의 화합물이다:



(II)

<324> Irganox® 1425는 하기 일반식 (III)의 화합물이다:



(III)

<326> Irganox® 1010(시바-가이기)은 펜타에리트리틸 테트라키스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]이다.

<327> Araldit® GT 6071(시바-가이기)은 2.15 내지 2.22 당량/kg의 에폭시드 수 및 70 내지 75 ℃의 연화 범위를 갖는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르이다.

<328> 실시예 7 및 8: 고상 축합에 의한 재활용 PET 물질의 분자량 증가.

<329> 병 수집물(원산지: 스위스)로부터 재활용 PET 물질을 표 2에 명시한 첨가제와 함께 280 ℃, 쌍-스크류 압출기(Werner + Pfleiderer ZSK 45)내에서 압출시키고, 이 압출물을 과립화시키고, 그리고 나서 이 과립을 230 ℃, 약 1 밀리바의 진공하에서 23 시간 동안 회전식 건조기 안에서 고상 축합시켰다. 중합체의 고유 점도 $[\eta]$ 는 30 ℃에서 o-디클로로벤젠과 페놀의 1:1 혼합물 100 g에 중합체 1 g이 용해된 용액을 사용하여 실시예 1 내지 6과 유사하게 측정하였다. 이 결과는 표 2와 같다. 고유 점도가 높을수록, 분자량도 더 크게 증가한다. "고유 점도" 난에서 "가교됨"은 30 ℃에서 o-디클로로벤젠과 페놀의 1:1 혼합물 100 g에 중합체 1 g을 용해시킬 수 없기 때문에 고유 점도를 측정할 수 없음을 뜻한다.

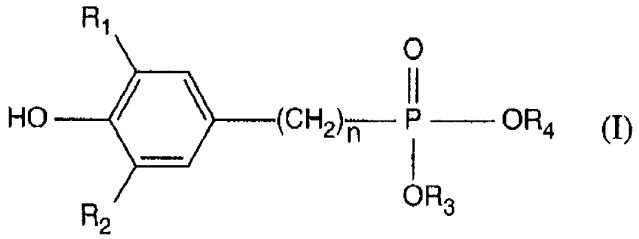
<330> [표 2]

실시예	첨가제	고유 점도(η), [dl/g]					
		압출 후	230 ℃에서 고상 축합 후				
			1 시간	3 시간	5 시간	10 시간	23 시간
7	——	0.70	0.71	0.76	0.81	0.91	1.10
8	0.20%의 Irganox 1425 0.50%의 Araldit GT 6071	0.66	0.73	0.83	가교됨	가교됨	가교됨

(57) 청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 하기 일반식(I)의 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르를 첨가하여 고상 중합체의 융점 이하 100℃ 내지 5℃의 온도에서 중축합물을 가열하는 것을 포함하는, 중축합물의 분자량을 증가시키는 방법:



(I)

상기 식에서,

R_1이 이소프로필, t-부틸, 시클로헥실 또는 1 내지 3개의 C_1-C_4알킬 기에 의해 치환된 시클로헥실이고,

R_2가 H, C_1-C_4알킬, 시클로헥실 또는 1 내지 3개의 C_1-C_4알킬 기에 의해 치환된 시클로헥실이며,

R_3이 C_1-C_{20}알킬, 또는 비치환 또는 C_1-C_4알킬-치환 페닐 또는 나프틸이고,

R_4가 H, C_1-C_{20}알킬, 비치환 또는 C_1-C_4알킬-치환 페닐 또는 나프틸이며;

또는 $\frac{M^{r+}}{r}$ 이고,

Mr'는 r-가 금속 양이온이며,

n이 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이고, 또

r이 1, 2 또는 3이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

에폭시드, 옥사졸린, 옥사졸론, 옥사진, 이소시아네이트, 무수물, 아실락탐, 말레이미드, 알코올, 카보디이미드 및 에스테르를 포함하는 군으로부터 선택된 하나 이상의 다관능성 화합물을 추가로 사용한 방법.

요약

본 발명은 하나 이상의 입체 장애 히드록시페닐알킬포스폰 에스테르 또는 모노에스테르를 첨가하여 고상 중합체의 융점 이하 및 유리 전이 온도 이상의 온도범위에서 중축합물을 가열하는 것을 포함하는, 중축합물의 분자량을 증가시키는 방법에 관한 것이다.