



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

|  |                                     |  |
|--|-------------------------------------|--|
| (51) 。 Int. Cl.<br>C07D 211/00 (2006.01) | (45) 공고일자<br>(11) 등록번호<br>(24) 등록일자 | 2007년02월05일<br>10-0676473<br>2007년01월24일 |
|--|-------------------------------------|--|

|                                  |   |                        |                                |
|----------------------------------|---|------------------------|--------------------------------|
| (21) 출원번호<br>(22) 출원일자<br>심사청구일자 | 10-2000-0009171<br>2000년02월24일<br>2005년02월22일 | (65) 공개번호<br>(43) 공개일자 | 10-2001-0014505<br>2001년02월26일 |
|----------------------------------|---|------------------------|--------------------------------|

|            |                        |                            |                  |
|------------|------------------------|----------------------------|------------------|
| (30) 우선권주장 | 09/257711<br>09/315704 | 1999년02월25일<br>1999년05월20일 | 미국(US)<br>미국(US) |
|------------|------------------------|----------------------------|------------------|

(73) 특허권자      시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드  
스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141

(72) 발명자      갈보제임스피터  
미국뉴욕12594웁데일화이트팜로드28

카포치제랄드안소니  
미국코네티컷06831그린위치그린웨이드라이브25

클리프넨시네이스  
미국뉴저지07456링우드롱뷰레인17

데트레프센로버트에드워드  
미국뉴욕10579푸트남밸리섬머세트레인37

디파지오마이클피터  
미국알라바마36695모빌마그놀리아플레이스코트사우스6421

라비찬드란라마나탄  
미국뉴욕10954네뉴엣켄신평코트7

솔레라피터셀시  
미국뉴욕10901서펀이스트메이어드라이브20

그레이스헨리클랜튼  
미국알라바마36572새트수마발렌시아애비뉴6054

큐엘크리스토퍼  
미국코네티컷06810덴버리플래닛스트리트12

(74) 대리인      백덕열

(56) 선행기술조사문헌  
US 5627248      EP 135280 A  
\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이민정

전체 청구항 수 : 총 9 항

## (54) 히드록시-치환된 N-알콕시 입체장애 아민

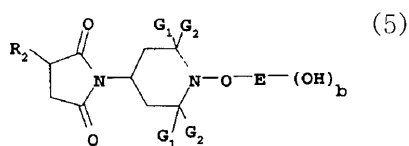
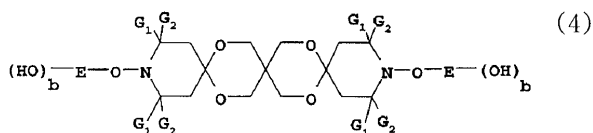
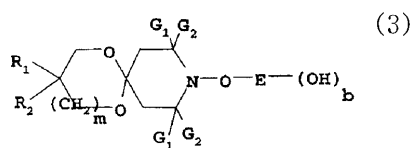
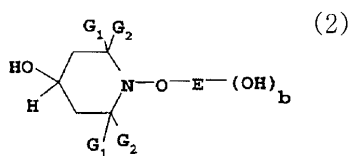
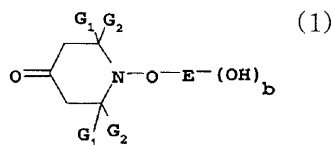
### (57) 요약

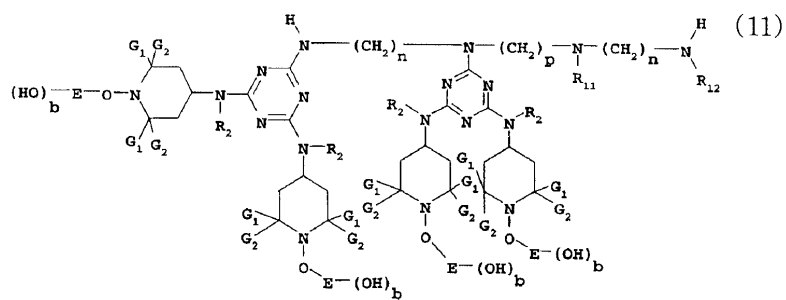
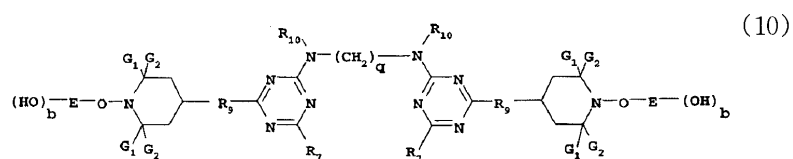
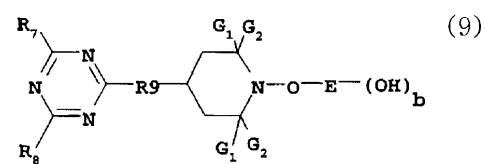
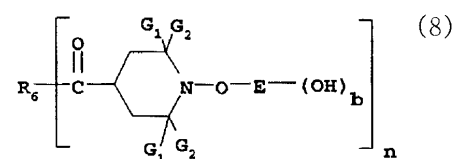
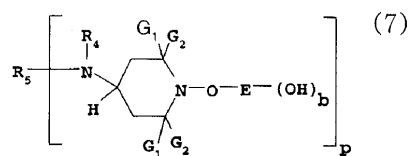
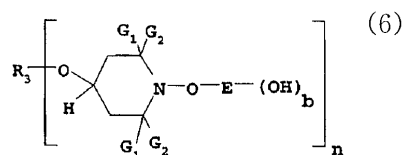
-O-E-OH 잔기에 의해 N-원자 상이 치환된 입체 장애 아민은 산화, 열 및 화학 광선의 악화 효과에 대한 폴리올레핀 및 자동차용 도료 조성물을 안정화시키는 것에 특히 효과적이며, 화합물에 OH기가 존재함으로써 보통의 -OE잔기를 사용하여 얻을 수 없는 중요한 특성을 제공한다. 이들은 상응하는 N-옥실 화합물을 퍼옥시드 또는 유기 히드로퍼옥시드 및 촉매량의 금속 염 또는 금속-리간드 착물의 존재 하에 알코올과 반응시킴으로써 편리하게 제조될 수 있다.

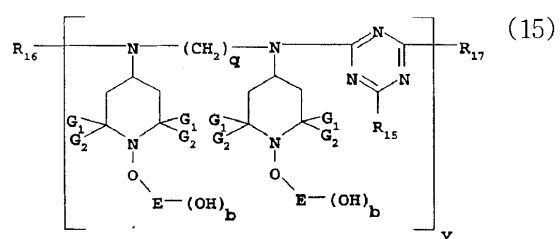
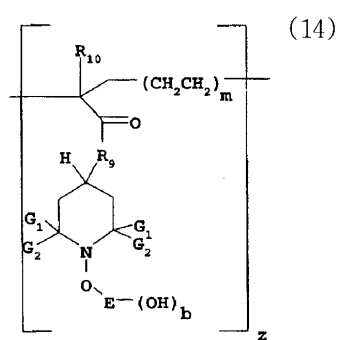
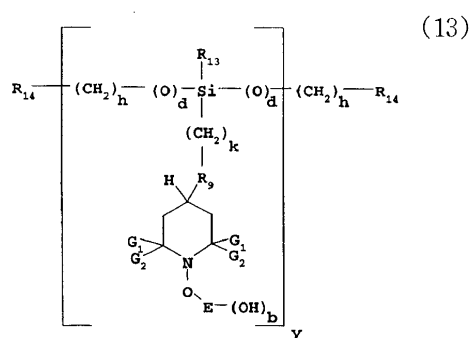
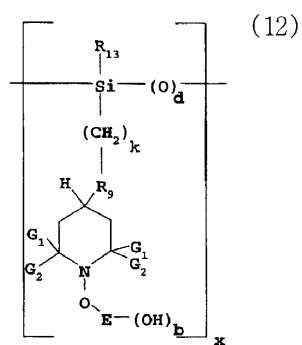
### 특허청구의 범위

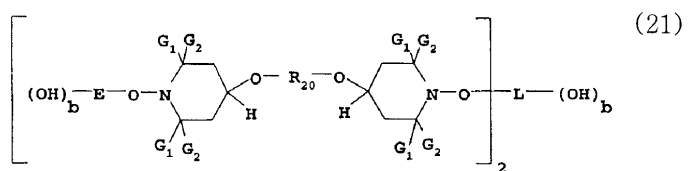
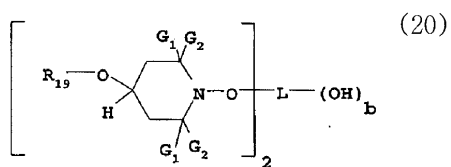
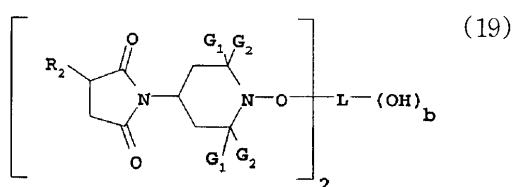
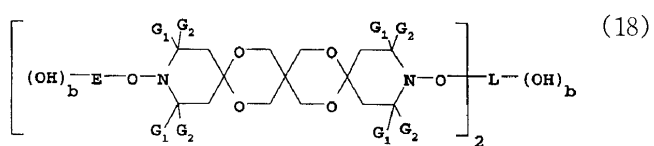
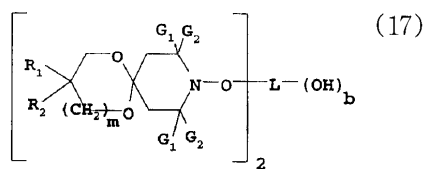
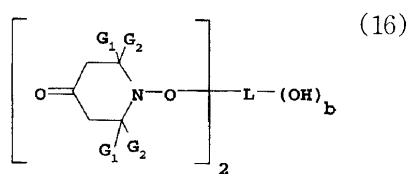
#### 청구항 1.

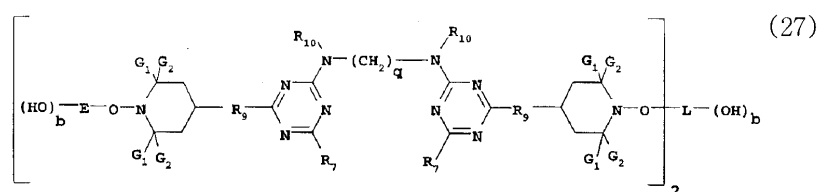
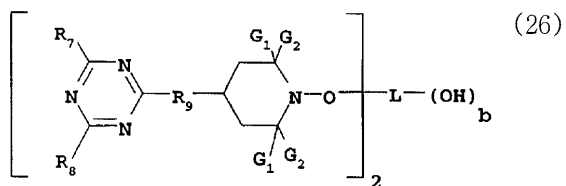
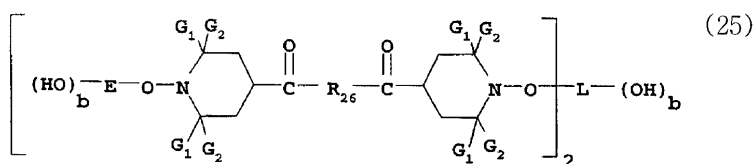
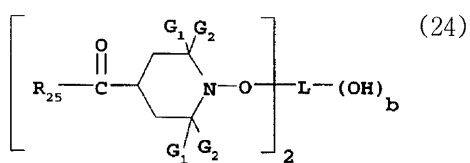
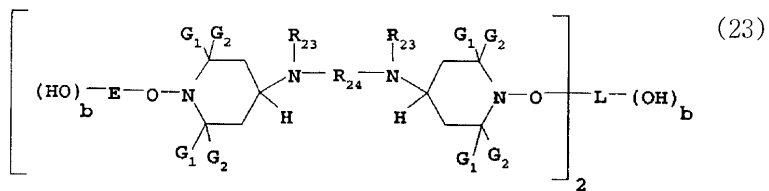
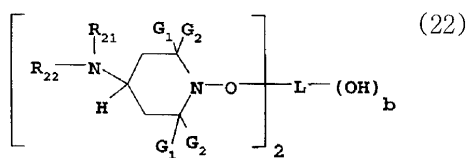
하기 화학식 (1) 내지 (28)로 나타내어지는 1 내지 3개의 히드록시기에 의해 알콕시 잔기가 치환된, 1-알콕시 치환 입체 장애 아민 또는 하기 화학식 (29) 또는 (30)으로 나타내어지는 그의 유도체:

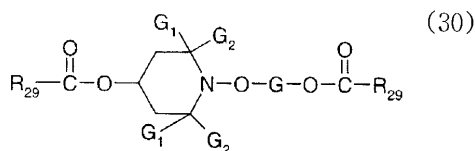
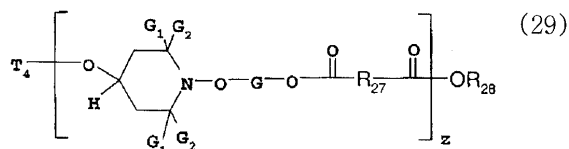
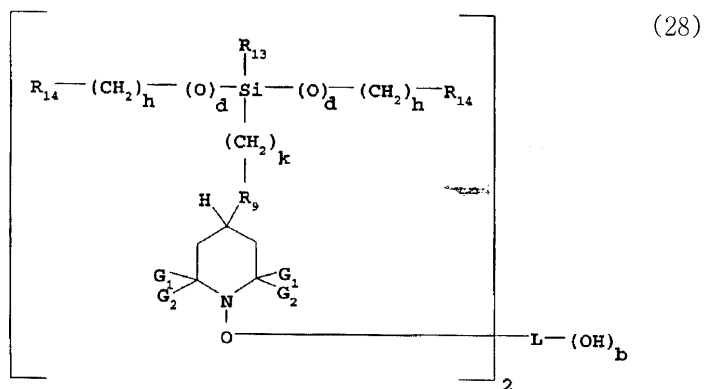












상기식에서,

$G_1$  및  $G_2$ 는 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 또는  $G_1$  및  $G_2$ 는 서로 합쳐져서 펜타메틸렌이고;

E는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 5 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬렌, 5 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 시클로알케닐렌, 페닐에 의해서 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1 또는 2개의 알킬기에 의해 치환된 페닐에 의해서 치환된 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이며;

b는 1, 2 또는 3이고, 단 b는 E 또는 L의 탄소수보다 클 수 없으며, b가 2 또는 3일 때, 각각의 히드록실기는 E 또는 L의 다른 탄소 원자에 결합되고; 두 개의 입체장애 야민기는 항상 아니지만, 일반적으로 L의 2개의 다른 탄소 원자에 결합되며;

각각의 화학식 (1) 내지 (15)에서,

m은 0 또는 1이고;

$R_1$ 은 수소, 히드록실 또는 히드록시메틸이며;

$R_2$ 는 수소, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알케닐이고;

n은 1 내지 4이며;

n이 1일 때,

$R_3$ 은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 4 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알콕시카르보닐알킬렌카르보닐, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐, 글리시딜, 2,3-디히드록시프로필, 산소가 중간에 결합된 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는

2-히드록시 또는 2-(히드록시메틸) 치환된 알킬, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 카르복시산 또는 카르복산의 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 카르복시산 또는 카르복산의 아실 라디칼 또는 7 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 산의 아실 라디칼이고;

n이 2일 때,

$R_3$ 은 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 디카르복시산 또는 디카르복산의 2가 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 디카르복시산 또는 디카르복산의 2가 아실 라디칼, 8 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 디카르복시산의 2가 아실 라디칼이며;

n이 3일 때,

$R_3$ 은 6 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족, 불포화 지방족 또는 시클로지방족 트리카르복시산 또는 트리카르복산의 3가 아실 라디칼, 또는 9 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 트리카르복시산 또는 트리카르복산의 3가 아실 라디칼이며, 또는  $R_3$ 은 12 내지 24개의 탄소 원자를 함유하는 시아누르산의 트리스(알킬카르복산) 유도체의 3가 아실 라디칼이고;

n이 4일 때,

$R_3$ 은 지방족 또는 불포화 지방족 테트라카르복시산의 4가 아실 라디칼이거나 또는  $R_3$ 은 10 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 테트라카르복시산의 4가 아실 라디칼이고;

p는 1 내지 3이며;

$R_4$ 는 수소, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 아실이고;

p가 1일 때,

$R_5$ 는 수소, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 카르복시산 또는 카르복산의 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 카르복시산 또는 카르복산의 아실 라디칼, 7 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 카르복시산의 아실 라디칼이고, 또는  $R_4$  및  $R_5$ 는 합쳐져서 - $(CH_2)_5CO-$ , 프탈로일 또는 말레산의 2가 아실 라디칼이고;

p가 2일 때,

$R_5$ 는 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 디카르복시산 또는 디카르복산의 2가 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 디카르복시산 또는 디카르복산의 2가 아실 라디칼, 8 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 디카르복시산의 2가 아실 라디칼이며;

p가 3일 때,

$R_5$ 는 6 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 트리 카르복시산의 3가 아실 라디칼 또는 9 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 트리 카르복시산의 3가 아실 라디칼이고;

n이 1일 때,

$R_6$ 은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알콕시, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐옥시, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -NH알킬 또는 2 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 -NH(알킬)<sub>2</sub>이며;

n이 2일 때,



R<sub>6</sub>은 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌디옥시, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐렌디옥시, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -NH-알킬렌-NH- 또는 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -N(알킬)-알킬렌-N(알킬)-이거나 또는 R<sub>6</sub>은 4-메틸-1,3-페닐렌디아미노이고;

$n$ 이 3일 때,

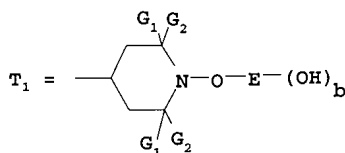
$R_6$ 은 3 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 포화 또는 불포화 지방족 트리올의 삼가 알콕시 라디칼이며;

그날 4월 때,

$R_6$ 은 4 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 포화 또는 불포화 지방족 테트라올의 사가 알콕시 라디칼이고;

R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 독립적으로 염소, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알콕시, -O-T<sub>1</sub>, 2-히드록시에틸에 의해 치환된 아미노, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -NH(알킬), 1 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 알킬을 갖는 -N(알킬)T<sub>1</sub> 또는 2 내지 36 개의 탄소 원자를 갖는 -N(알킬)<sub>2</sub>이며;

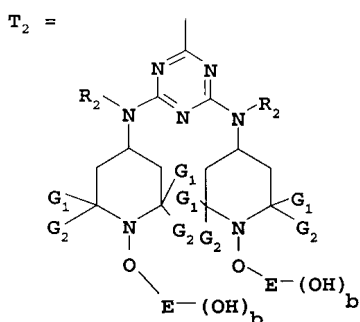
R<sub>9</sub>는 이가 산소 원자이거나 또는 R<sub>9</sub>는 수소 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬에 의해 치환된 이가 질소 원자이거나 T<sub>1</sub>이고;



R<sub>10</sub>은 수소 또는 메틸이며;

q는 2 내지 8이고;

$R_{11}$  및  $R_{12}$ 는 독립적으로 수소 또는  $T_2$ 의 기이며;



R<sub>13</sub>은 수소, 페닐, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알콕시, 페닐에 의해 치환된 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알케닐, 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알케닐, 글리시딜, 알릴옥시, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 히드록시알킬이거나 독립적으로 수소, 페닐, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시에 의해 세 번 치환된 실릴 또는 실릴옥시이고;

R<sub>14</sub>는 수소 또는 독립적으로 수소, 페닐, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시에 의해 세 번 치환된 실릴이며;

d는 0 또는 1이고;

h는 0 내지 4이며;

k는 0 내지 5이고;

x는 3 내지 6이며;

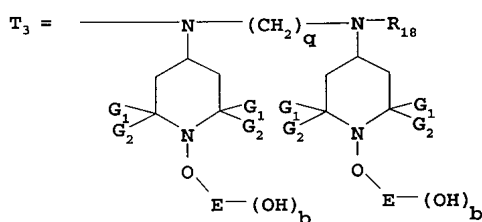
y는 1 내지 10이고;

z는 화합물이 1000 내지 4000amu의 분자량을 갖는 정수이며;

$R_{15}$ 는 모르폴리노, 피페리디노, 1-피페리지닐, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬아미노, 특히 삼차옥틸아미노와 같은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 측쇄 알킬아미노, 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 알킬을 갖는  $-N(\text{알킬})T_1$ 이거나 또는 2 내지 16개의 탄소 원자를 갖는  $-N(\text{알킬})_2$ 이고;

$R_{16}$ 은 수소, 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 아실, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬에 의해 치환된 카르바모일, 염소에 의해 한 번 또,  $R_{15}$ 에 의해 한 번 치환된 s-트리아지닐이거나 또는 상이한 두 개의  $R_{15}$ 에 의해 두 번 치환된 s-트리아지닐이며;

$R_{17}$ 은 염소, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬에 의해 또는  $T_1$ 에 의해 치환된 아미노, 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 알킬을 갖는  $-N(\text{알킬})T_1$ , 2 내지 16개의 탄소 원자를 갖는  $-N(\text{알킬})_2$ 이거나 또는  $T_3$ 의 기이고;



$R_{18}$ 은 수소, 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 아실, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬에 의해 치환된 카르바모일, 2 내지 16개의 탄소 원자를 갖는  $-N(\text{알킬})_2$ 에 의해 두 번 치환된 s-트리아지닐이거나 또는 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 알킬을 갖는  $-N(\text{알킬})T_1$ 에 의해 두 번 치환된 s-트리아지닐이며;

L은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬렌, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알케닐렌, 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐렌, 페닐에 의해서 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1 또는 2개의 알킬에 의해 치환된 페닐에 의해서 치환된 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고;

화학식 (16) 내지 (28)에서,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ , d, h, k, m, q 및  $T_1$ 은 화학식 (1) 내지 (15)에서 정의한 바와 같으며;

$R_{19}$ 는 수소, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐, 글리시딜, 2,3-디히드록시프로필, 산소 원자가 중간에 결합되고, 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 2-히드록시 또는 2-(히드록시메틸) 치환된 알킬, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 카르복시산 또는 카르복시산의 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 카르복시산 또는 카르복시산의 아실 라디칼 또는 7 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 산의 아실 라디칼이고;

R<sub>20</sub>은 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 디카르복시산 또는 디카르복시산의 2가 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 디카르복시산 또는 디카르복시산의 2가 아실 라디칼, 8 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 디카르복시산의 2가 아실 라디칼이며;

R<sub>21</sub>은 수소, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 또는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 아실이고;

R<sub>22</sub>는 수소, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 카르복시산 또는 카르밤산의 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 카르복시산 또는 카르밤산의 아실 라디칼, 7 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 카르복시산의 아실 라디칼이거나 또는 R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 서로 합쳐져서 -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO-, 프탈로일 또는 말레산의 2가 아실 라디칼이며;

R<sub>23</sub>은 수소, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬이거나 또는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 아실이고;

R<sub>24</sub>는 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 디카르복시산 또는 디카르복시산의 2가 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 디카르복시산 또는 디카르복시산의 2가 아실 라디칼이거나 또는 8 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 디카르복시산의 2가 아실 라디칼이며;

R<sub>25</sub>는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알콕시, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐옥시, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -NH알킬이거나 2 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 -N(알킬)<sub>2</sub>이고;

R<sub>26</sub>은 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌디옥시, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐렌디옥시, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -NH-알킬렌-NH- 또는 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -N(알킬)-알킬렌-N(알킬)-이며;

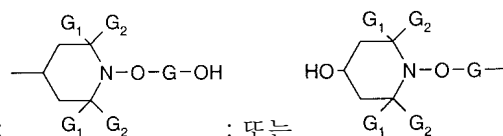
화합식 (29) 내지 (30)에서, G는 일차, 이차 또는 삼차 알콜 G-OH로부터 유도된 탄소 중심 디라디칼이고, 이 때,

$z$ 는 상기에서 정의한 바와 같으며,

G는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬렌, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알케닐렌, 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐렌, 페닐에 의해서 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1 또는 2개의 알킬에 의해 치환된 페닐에 의해서 치환된 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌 이고, 단 화학식 (29)에서 연속적인 입체장애 아민 잔기는 머리-머리 구조 또는 머리-꼬리 구조로 배치될 수 있고;

T<sub>4</sub>는 수소 또는  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{R}_{27}\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—R}_{28}$ 의 기이며;

R<sub>27</sub>은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬렌 또는 시클로알케닐렌, 페닐렌 또는 5-아미노-1-아미노메틸-1,3,3-트리메틸시클로헥산 및 -NH-크실렌-NH-를 포함한 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -NH-알킬렌-NH이고;



$R_{28}$ 은 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬;  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ G_1 \quad G_2 \end{array}$ ; 또는  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ G_1 \quad G_2 \end{array}$  이고;

R<sub>29</sub>는 직쇄 또는 측쇄 알킬이거나 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -NH-알킬 또는 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 -NH-시클로알킬이며; 또

단, 화학식 (1) 및 (2)에서, b가 1일 때, E는 메틸, 에틸, 2-프로필 또는 2-메틸-2-프로필이 아니고, 그리고 화학식 (2)에서  $G_1$  및  $G_2$ 가 각각 메틸인 경우, 잔기  $-E-(OH)_b$ 는 1-페닐-2-히드록시에틸이 아니다.

## 청구항 2.

삭제

## 청구항 3.

제 1항에 있어서, 화학식 (6)에서 n이 1일 때,  $R_3$ 은 아크릴로일, 메타크릴로일, 글리시딜, 옥타데카노일, 헥사데카노일, 메톡시카르보닐프로피오닐, 메톡시카르보닐부틸, 메톡시카르보닐펜타노일 또는 메톡시카르보닐노나노일이고; 또는 n이 2일 때,  $R_3$ 은 숙시닐, 글루타릴, 아디포일, 세바코일, 1,6-헥산디카르바모일, 시스- 또는 트랜스-5-카르바모일-1-(카르바모일메틸)-1,3,3-트리메틸시클로헥산 또는 톨루엔-2,4-디카르바모일이며; 또는 n이 3일 때,  $R_3$ 은 1,3,5-트리스(6-카르바모일헥실)-2,4,6-트리옥소-s-트리아진이며;

화학식 (7)에서, p는 1 또는 2이고, p가 1일 때,  $R_4$ 는 수소이며,  $R_5$ 는 수소 또는 부틸이고; 또는 p가 2일 때,  $R_4$ 는 수소이고,  $R_5$ 는 1,6-헥산디일이며;

화학식 (9)에서,  $R_7$ 은 염소, 옥틸 아미노 또는  $T_1$ -부틸아미노이고;  $R_8$ 은 염소 또는  $T_1$ -부틸아미노이며;  $R_9$ 는 부틸에 의해 치환된 이가 질소 원자이고;

화학식 (10)에서, q는 6이고,  $R_7$ 는  $T_1$ -부틸아미노이며; 또  $R_{10}$ 은 수소이고;

화학식 (11)에서, n은 3이고, p는 2이며;  $R_{11}$  또는  $R_{12}$  중 하나는  $T_2$ 이고, 다른 하나는 수소이며;

화학식 (12)에서, k는 3이고,  $R_9$ 는 이가 산소 원자이며,  $R_{13}$ 은 수소, 또는 메틸이고, d가 0일 때, x는 5 또는 6이고, d가 1일 때, x는 3 또는 4이고;

화학식 (13)에서, d는 0 또는 1이고, h는 0 내지 2이며, k는 0 또는 3이고, y는 1 내지 8이며,  $R_9$ 는 이가 산소 원자이고,  $R_{13}$ 은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며,  $R_{14}$ 는 수소 또는 트리메틸실릴이며;

화학식 (15)에서, q는 6이고, y는 1 내지 7이며,  $R_{15}$ 는  $T_1$ -부틸아미노이고,  $R_{16}$ 은 수소, 아세틸, 에틸카르바모일, 2,4-비스(디부틸아미노)-s-트리아지닐, 2,4-비스(디에틸아미노)-s-트리아지닐,  $T_1$ -부틸아미노에 의해 두 번 치환된 s-트리아지닐이거나 디에틸아미노 또는 디부틸아미노에 의해 한 번 치환되고  $T_1$ -부틸아미노에 의해 한 번 치환된 s-트리아지닐이며,  $R_{17}$ 은 디부틸아미노, 디에틸아미노,  $T_1$ -부틸아미노이거나 또는  $R_{17}$ 은  $R_{18}$ 이 아세틸 또는 에틸카르바모일인  $T_3$ 이며;

화학식 (20)에서,  $R_{19}$ 는 수소, 옥타데카노일 또는 헥사데카노일이고;

화학식 (22)에서,  $R_{21}$ 은 수소이고,  $R_{22}$ 는 수소 또는 부틸이며;

화학식 (23)에서,  $R_{23}$ 은 수소이고,  $R_{24}$ 는 헥사메틸렌이며;

화학식 (26)에서,  $R_7$ 은 염소, 옥틸아미노,  $T_1$ -부틸아미노이고,  $R_8$ 은 염소 또는  $T_1$ -부틸아미노이며,  $R_9$ 는 부틸에 의해 치환된 이가 질소 원자이고;

화학식 (27)에서,  $q$ 는 6이고,  $R_7$ 은  $T_1$ -부틸아미노이며,  $R_9$ 는 부틸에 의해 치환된 이가 질소 원자이고;

화학식 (29)에서,  $R_{27}$ 은 에틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 옥타메틸렌이고;  $z$ 는 화합물의 분자량이 1500 내지 2000amu 인 정수이며,  $R_{28}$ 은 메틸이고,

화학식 (30)에서,  $R_{29}$ 는 펜타데실, 헵타데실인 화합물.

#### 청구항 4.

삭제

#### 청구항 5.

삭제

#### 청구항 6.

삭제

#### 청구항 7.

(a) 열, 산화 및 광선에 의해 분해되기 쉬운 유기 중합체; 및

(b) 제 1항에 따른 화학식 (1) 내지 (30)의 화합물로부터 선택된 유효 안정화량의 1 이상의 화합물을 포함하는 조성물.

#### 청구항 8.

삭제

#### 청구항 9.

제 7항에 있어서, 용매, 안료, 염료, 가소제, 산화방지제, 요변성제, 레벨링 보조제, 추가의 광안정화제, 금속 표면 부동화제, 금속 산화물, 유기인 화합물, 히드록실아민, UV 흡수제, 입체 장애 아민, 방염제 및 그의 혼합물로부터 선택되는 추가의 성분을 더 포함하는 조성물.

#### 청구항 10.

제 9항에 있어서, 2-(2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 4-히드록시벤조에이트, 2-히드록시-벤조페논, 옥사닐리드, 2-히드록시페닐-s-트리아진 또는 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 UV 흡수제를 함유하는 조성물.

#### 청구항 11.

삭제

#### 청구항 12.

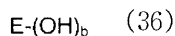
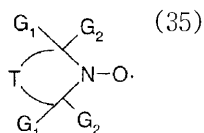
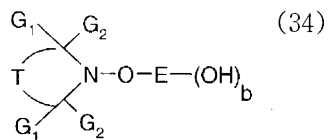
제 1항에 따른 화학식 (1) 내지 (30)의 1 이상의 화합물을 유기 중합체에 부가하거나 도포하는 것을 포함하는, 빛, 산화 및/또는 열에 의해 손상되기 쉬운 유기 중합체를 안정화시키는 방법.

#### 청구항 13.

삭제

#### 청구항 14.

퍼옥시드 또는 유기 히드로퍼옥시드 및 촉매량의 금속 염이나 금속 리간드 착물 존재 하에 하기 화학식 (35)의 N-옥실 입체 장애 아민을 하기 화학식 (36)의 알코올과 반응시키는 것을 포함하는 하기 화학식 (34)의 화합물의 제조 방법:



상기식에서,

$G_1$  및  $G_2$ 는 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬이거나 또는  $G_1$  및  $G_2$ 는 합쳐져서 펜타메틸렌이고;

T는 입체 장애 아민 질소 원자 및  $G_1$  및  $G_2$ 에 의해 치환된 두 개의 4차 탄소 원자를 함유하는 5- 또는 6-원 고리를 완성하기 위해 필요한 이가 유기 라디칼이며;

E는 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는  $a(b+1)$ 개의 알킬렌 라디칼, 3 내지 19개의 탄소 원자를 갖는 알케닐렌 라디칼, 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬렌 라디칼, 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 시클로알케닐렌 라디칼이거나 페닐에 의해서 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 1 또는 2개의 알킬에 의해 치환된 페닐에 의해서 치환된 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼이고; 또

b는 1, 2 또는 3이며; 단 b는 E에서 포화된 탄소 원자를 수를 넘을 수 없고, b가 2 또는 3일 때, 각각의 히드록실기는 E에서 다른 탄소 원자에 결합된다.

#### 청구항 15.

삭제

#### 청구항 16.

삭제

#### 청구항 17.

삭제

#### 청구항 18.

삭제

#### 청구항 19.

삭제

#### 청구항 20.

삭제

## 청구항 21.

삭제

## 청구항 22.

제 9항에 있어서, 추가 성분으로서 할로젠화 방염제를 포함하는 폴리올레핀조성물인 조성물.

## 청구항 23.

제 22항에 있어서, 할로젠화 방염제가 트리스(3-브로모-2,2-비스(브로모메틸)프로필 포스페이트, 데카브로모디페닐옥사이드, 에틸렌 비스-(테트라브로모프탈이미드), 및 에틸렌 비스-(디브로모-노르보르난디카르복시미드)로부터 선택되는 조성물.

명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 1 내지 3개의 히드록실기를 함유하는 N-알콕시 잔기에 의해 N-원자 상에서 치환된 입체장애 아민 화합물에 관한 것이다. 이러한 물질은 산화, 열 및 화학 광선의 유해 효과에 대하여 폴리올레핀 특히, 열가소성 폴리올레핀을 안정화 시키는데 특히 효과적이다. 또한 이 화합물은 산 촉매화 및 대기 경화 피복 계의 안정화에 효과적이다.

4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 4-옥소-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘은 S. Nigam 등에 의해 J. Chem. Soc., Trans. Faraday Soc. 1, 1976, 72, 2324 및 K.-D. Asmus 등에 의해 Int. J. Radiat. Biol., 1976, 29, 211에서 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 이차부탄올로부터 형성된 탄소 중심 라디칼을 포획하도록 사용되어 왔다고 기재되어 있다.

미국 특허 제5,627,248호 및 유럽 특허 출원 제135,280 A2호에서는 각각 일부가 히드록시기에 의해 치환된 입체장애 아민 에테르를 함유하는 이관능성 및 단일관능성 리빙 (living) 자유 라디칼 중합 개시제를 개시하고 있다. 이러한 화합물은 본 발명의 화합물과 구조 및 효능면에서 실질적으로 상이하다.

예시하지는 않았지만, 유럽 특허 출원 제427,672 A1호 및 미국 특허 제4,972,009호에서는 각각 일부가 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 유도체에 의해 치환된 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>히드록시알콕시를 함유하는 히드록실아민 및 니트론 구조를 개시하고 있다. 그러한 구조는 본 발명의 범위를 벗어나는 것이다.

미국 특허 제5,204,473호에서는 탄소 및 수소 원자만 함유하는 유기 화합물로부터 배타적으로 제조된 N-히드로카르빌옥시 입체장애 아민 유도체를 개시하고 있다. 그러한 화합물은 본 발명의 화합물과 구조적으로 매우 상이하다.

미국 특허 제5,004,770호에서는 알콕시기 자신이 치환되지 않은 알콕시 잔기에 의해 N-원자 상에서 치환된 입체장애 아민 화합물을 개시하고 있다. 이러한 화합물은 폴리부타디엔, 폴리스티렌, ABS, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트를 포함하는 중합체에 특히 유용하다.

또한 미국 특허 제5,096,950호에서는 알콕시기 자신이 치환되지 않은 알콕시 잔기에 의해 N-원자 상에서 치환된 입체장애 아민 화합물을 개시하고 있다. 이러한 화합물은 폴리올레핀에 유용하다고 알려져 있다.

본 발명의 화합물은 알콕시기가 1 내지 3개의 히드록시 잔기에 의해 치환된 2,2,6,6-테트라알킬-피페리딘의 N-알콕시 치환된 유도체이다. 또한 본 발명의 화합물은 알콕시 잔기가 1 내지 3개의 히드록시기에 의해 치환되고, 2개의 입체장애

아민 분자와 공유되어 있는 2,2,6,6-테트라알킬피페리딘의 N-알콕시 다리결합된 유도체도 포함한다. 이러한 화합물의 자유 히드록시 잔기는 카르복시산, 산 클로라이드 또는 에스테르와 반응하여 단순 에스테르 또는 폴리에스테르를 형성하거나, 이소시아네이트와 반응하여 우레탄 또는 폴리우레탄을 형성한다.

본 발명의 화합물은 상기 두 특허에서 인용된 단순 비치환된 N-알콕시 화합물에 의해 공유되어 저 염기도를 갖기 때문에 중합체 기재 또는 그러한 기재를 경화하기 위해 필요한 산촉매 계와의 반응으로 인해 더욱 염기성인 입체장애 아민 안정화제의 활성이 현저하게 감소되는 폴리올레핀 및 자동차용 도료 조성물의 안정화에 특히 효과적이다.

본 발명의 화합물이 효과적인 폴리올레핀 조성물의 예는 할로젠화 방염제의 분해로부터 생성되는 산 잔기가 NOR기를 갖지 않는 입체장애 아민을 비활성화시키는 방염제 폴리올레핀, 살충제로부터 생성되는 산 잔기가 "보통" 입체장애 아민 안정화제와의 활성을 방해하는 온실용 필름 및 농업용 뿌리 덮개 필름 그리고 안료가 염기성 입체장애 아민 안정화제와 상호작용하여 기재 표면의 페인팅을 방해하는 열가소성 폴리올레핀을 포함한다. 본 발명의 화합물이 효과적인 피복 조성물의 예는 염기성 입체장애 아민 안정화제와 반응하는 강산을 사용하여 경화된 멜라민 교차결합 열고정 아크릴 수지를 포함한다. 또한 본 발명의 화합물은 아크릴 알키드 또는 이소시아네이트 가교제를 갖는 폴리에스테르 수지 및 카르복시산, 무수물 또는 아민 가교제를 갖는 에폭시 수지에 효과적이다.

따라서 본 발명의 화합물은 공안정화제, 방염제 [예컨대, 트리스(3-브로모-2,2-비스(브로모메틸)프로필)포스페이트, 테카브로모디페닐 옥시드, 에틸렌 비스-(테트라브로모프탈이미드) 또는 에틸렌 비스-(디브로모노로보난디카르복시미드)], 촉매 (예컨대, 톨루엔 술폰산과 같은 산, 금속 건조제 또는 아민), 충전제를 함유하는 조성물에, 또는 살충제가 안정화된 중합체와 접촉하는 농업적 용도에 유용하게 사용될 수 있다. 성분 (a)가 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 열가소성 폴리올레핀 (TPO), ABS 또는 고충격 폴리스티렌 (HIPS)이고, 성분 b)가 하기 물질의 유효 상승작용성 혼합물인 조성물이 바람직하다:

(i) 화학식 (1) 내지 (30)의 화합물; 및

(ii) 할로젠화, 인, 붕소, 실리콘 및 안티몬 화합물, 금속 수산화물, 금속 수화물, 금속 산화물 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 방염제.

또한 미국 특허 제5,004,770호 및 제5,096,950호에 개시된 비치환된 N-OR 화합물도 상술한 조성물에서 효과적으로 작용하지만, 본 발명의 화합물은 N-알콕시 잔기 상에 존재하는 1 내지 3개의 히드록시기의 존재로 인해 선행 기술의 화합물과 구조 및 효능면에서 매우 상이하다. 본 발명의 화합물에 존재하는 이러한 히드록실기는 상기 화합물에 우수한 대전 방지성을 제공하고, 폴리우레탄 기재와 같은 더욱 극성인 환경 및 수성 (water-borne) 자동차용 도료계 및 도장된 자동차용 열가소성 올레핀 구조의 안정화에서 상용성을 제공한다.

본 발명의 화합물은 특히 하기의 특성을 제공하는 것에 적당하다:

(a) N-OE 선행기술 화합물에 비해 폴리카르보네이트 및 폴리카르보네이트/ABS 배합물에 우수한 상용성 제공; 및

(b) 선행 기술의 N-OE 화합물에 비해 폴리에스테르 및 폴리아미드에 우수한 상용성 제공.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 두 가지 목적은 하기와 같다:

1. OH기가 중요한 특성을 제공하는 입체장애 아민의 1 위치 상에 -O-E-OH 잔기를 갖는 신규 화합물;
2. 상술한 신규 화합물에 의해 안정화되는 조성물; 및
3. 신규 화합물의 합성 방법.

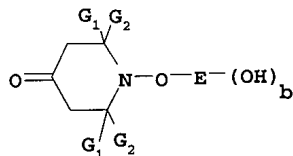
### 발명의 구성

본 발명은 알콕시 잔기가 하기 화학식 (1) 내지 (15)에 나타낸 바와 같은 1 내지 3개의 히드록시기에 의해 치환된 1-알콕시 치환된 입체장애 아민 유도체를 갖는 신규 화합물; 또는 알콕시 잔기가 하기 화학식 (16) 내지 (28)에 나타낸 바와 같은

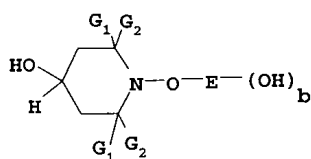


2개의 입체장애 아민 분자에 의해 공유되고, 1 내지 3개의 히드록시기에 의해 치환된 1-알콕시 다리결합 입체장애 아민 유도체를 갖는 신규 화합물; 또는 디알킬 에스테르나 이소시아네이트가 하기 화학식 (29)에 나타낸 바와 같은 4-히드록시-2,2,6,6-테트라알킬피페리딘의 히드록시 치환된 N-알콕시 유도체와 반응하여 형성된 올리고머성 또는 중합체성 입체장애 아민 분자; 또는 하기 화학식 (30)에 나타낸 바와 같은 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 히드록시 치환된 N-알콕시 유도체의 단순 디에스테르 또는 우레탄 유도체에 관한 것이다:

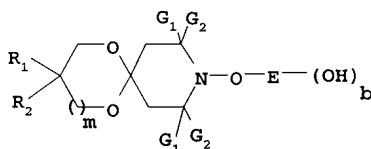
화학식 1



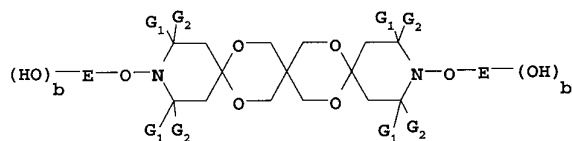
화학식 2



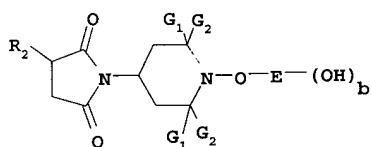
화학식 3



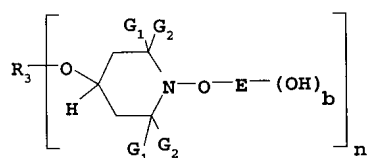
화학식 4



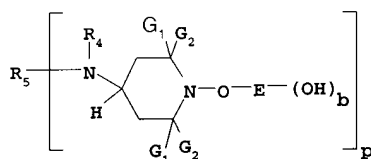
화학식 5



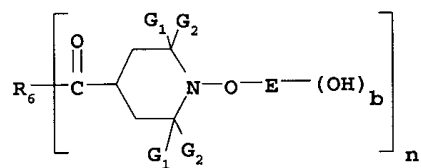
화학식 6



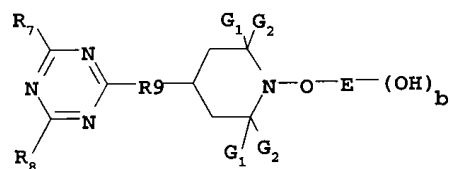
화학식 7



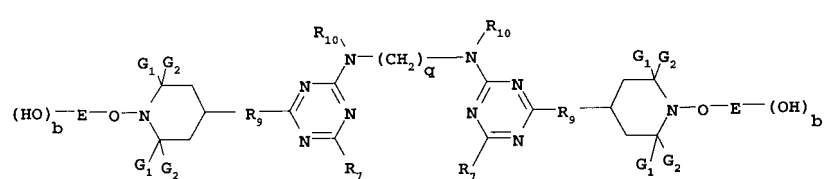
화학식 8



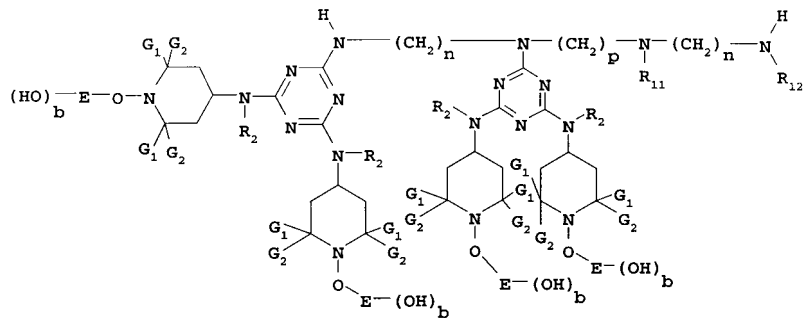
화학식 9



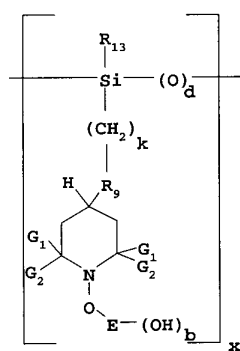
화학식 10



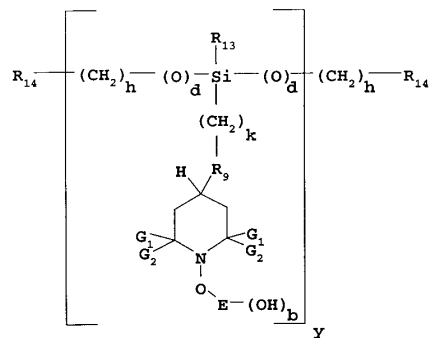
화학식 11



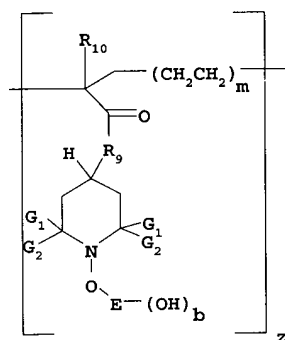
화학식 12



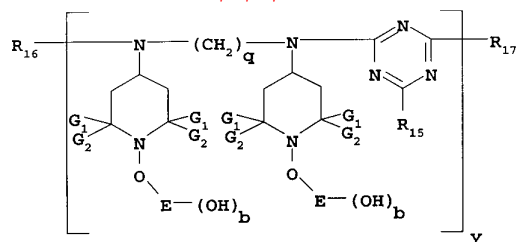
화학식 13



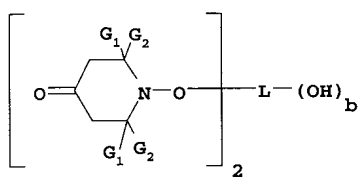
화학식 14



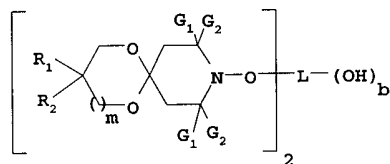
화학식 15



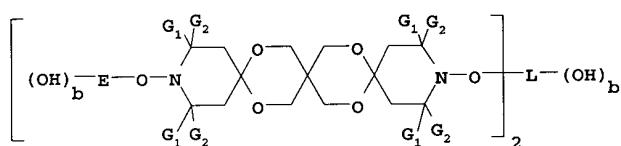
화학식 16



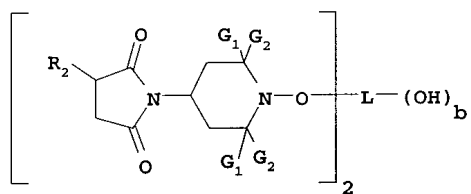
화학식 17



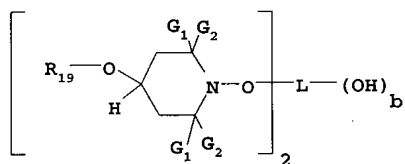
화학식 18



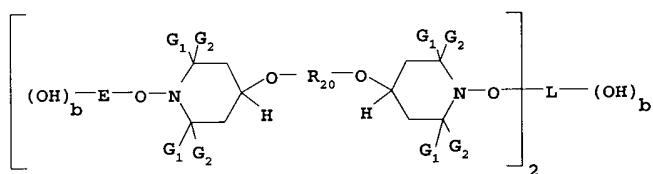
화학식 19



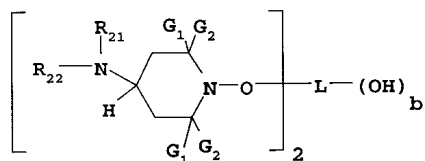
화학식 20



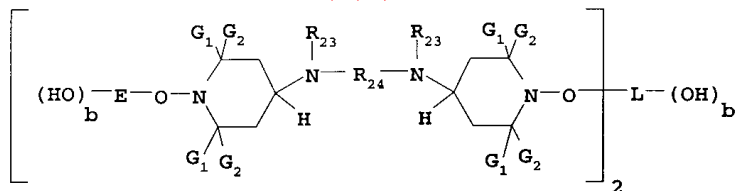
화학식 21



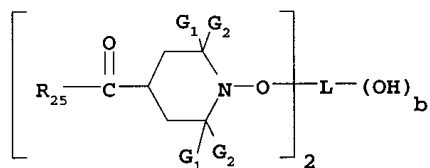
화학식 22



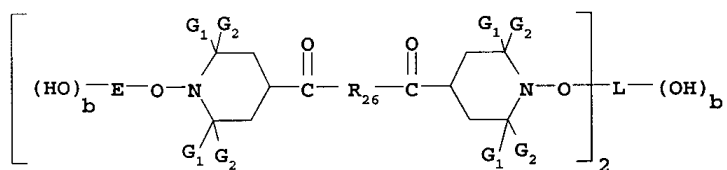
화학식 23



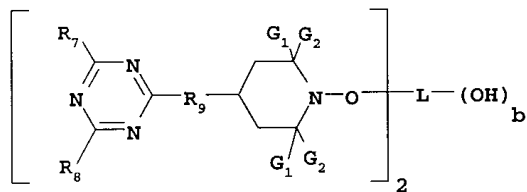
화학식 24



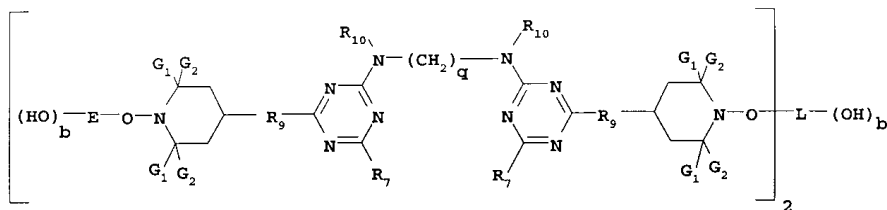
화학식 25



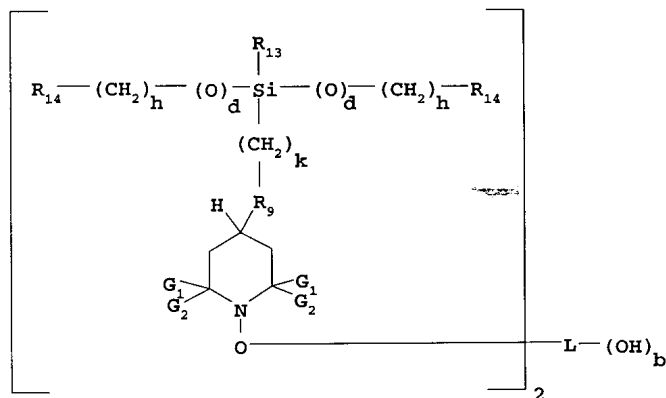
화학식 26



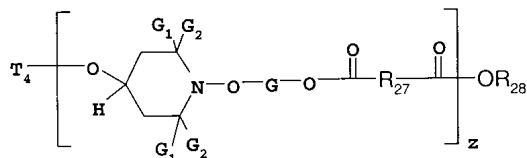
화학식 27



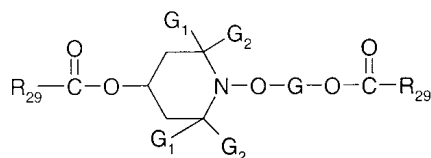
화학식 28



화학식 29



화학식 30



상기식에서,

G<sub>1</sub> 및 G<sub>2</sub>는 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 또는 G<sub>1</sub> 및 G<sub>2</sub>는 서로 합쳐져서 펜타메틸렌이고; 바람직하게는 G<sub>1</sub> 및 G<sub>2</sub>는 각각 메틸이며;

E는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 5 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬렌, 5 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 시클로알케닐렌, 페닐에 의해서 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1 또는 2개의 알킬기에 의해 치환된 페닐에 의해서 치환된 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고;

b는 1, 2 또는 3이며, 단 b는 E 또는 L의 탄소수보다 클 수 없으며, b가 2 또는 3일 때, 각각의 히드록실기는 E 또는 L의 다른 탄소 원자에 결합되고; 두 개의 입체장애 아민기는 항상 아니지만, 일반적으로 L의 2개의 다른 탄소 원자에 결합되며;

각각의 화학식 (1) 내지 (15)에서,

m은 0 또는 1이고;

$R_1$ 은 수소, 히드록실 또는 히드록시메틸이며;

$R_2$ 는 수소, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알케닐이고;

n은 1 내지 4이며;

n이 1일 때,

$R_3$ 은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 4 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알콕시카르보닐알킬렌카르보닐, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐, 글리시딜, 2,3-디히드록시프로필, 산소가 중간에 결합된 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 2-히드록시 또는 2-(히드록시메틸) 치환된 알킬, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 카르복시산 또는 카르밤산의 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 카르복시산 또는 카르밤산의 아실 라디칼 또는 7 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 산의 아실 라디칼이고;

n이 2일 때,

$R_3$ 은 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 디카르복시산 또는 디카르밤산의 2가 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 디카르복시산 또는 디카르밤산의 2가 아실 라디칼, 8 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 디카르복시산의 2가 아실 라디칼이며;

n이 3일 때,

$R_3$ 은 6 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족, 불포화 지방족 또는 시클로지방족 트리카르복시산 또는 트리카르밤산의 3가 아실 라디칼, 또는 9 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 트리카르복시산 또는 트리카르밤산의 3가 아실 라디칼이며, 또는  $R_3$ 은 1,3,5-트리스[6-카르복시아미노헥실]-2,4,6-트리옥소-s-트리아진과 같은 12 내지 24개의 탄소 원자를 함유하는 시아누르산의 트리스(알킬카르밤산) 유도체의 3가 아실 라디칼이고;

n이 4일 때,

$R_3$ 은 지방족 또는 불포화 지방족 테트라카르복시산, 특히 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산, 1,2,3,4-부트-2-엔테트라카르복시산, 1,2,3,5-펜타테트라카르복시산 및 1,2,4,5-펜타테트라카르복시산의 4가 아실 라디칼이거나 또는  $R_3$ 은 10 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 테트라카르복시산의 4가 아실 라디칼이고;

p는 1 내지 3이며;

$R_4$ 는 수소, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 아실이고;

p가 1일 때,

$R_5$ 는 수소, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 카르복시산 또는 카르복시산의 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 카르복시산 또는 카르복시산의 아실 라디칼, 7 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 카르복시산의 아실 라디칼이고, 또는  $R_4$  및  $R_5$ 는 합쳐져서  $-(CH_2)_5CO-$ , 프탈로일 또는 말레산의 2가 아실 라디칼이고;

p가 2일 때,

$R_5$ 는 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 디카르복시산 또는 디카르복시산의 2가 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족 디카르복시산 또는 디카르복시산의 2가 아실 라디칼, 8 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 디카르복시산의 2가 아실 라디칼이며;

p가 3일 때,

$R_5$ 는 6 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 트리 카르복시산의 3가 아실 라디칼, 9 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 트리 카르복시산의 3가 아실 라디칼이고;

n이 1일 때,

$R_6$ 은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알콕시, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐옥시, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는  $-NH$ 알킬 또는 2 내지 36개의 탄소 원자를 갖는  $-NH(알킬)_2$ 이며;

n이 2일 때,

$R_6$ 은 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌디옥시, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐렌디옥시, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는  $-NH$ -알킬렌- $NH-$  또는 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는  $-N(알킬)$ -알킬렌- $N(알킬)-$ 이거나 또는  $R_6$ 은 4-메틸-1,3-페닐렌디아미노이고;

n이 3일 때,

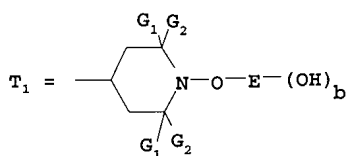
$R_6$ 은 3 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 포화 또는 불포화 지방족 트리올의 삼가 알콕시 라디칼이며;

n이 4일 때,

$R_6$ 은 4 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 포화 또는 불포화 지방족 테트라올의 사가 알콕시 라디칼이고;

$R_7$  및  $R_8$ 은 독립적으로 염소, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알콕시,  $-O-T_1$ , 2-히드록시에틸에 의해 치환된 아미노, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는  $-NH(알킬)$ , 1 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 알킬을 갖는  $-N(알킬)T_1$  또는 2 내지 36개의 탄소 원자를 갖는  $-N(알킬)_2$ 이며;

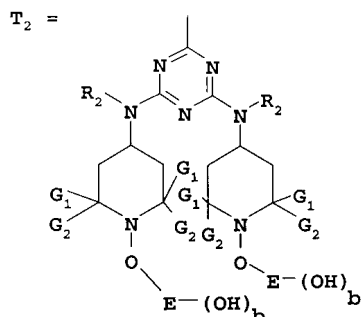
$R_9$ 는 이가 산소 원자이거나 또는  $R_9$ 는 수소 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬에 의해 치환된 이가 질소 원자이거나  $T_1$ 이고;



$R_{10}$ 은 수소 또는 메틸이며;

$q$ 는 2 내지 8이고;

$R_{11}$  및  $R_{12}$ 는 독립적으로 수소 또는  $T_2$ 의 기이며;



$R_{13}$ 은 수소, 페닐, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알콕시, 페닐에 의해 치환된 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알케닐, 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알케닐, 글리시딜, 알릴옥시, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 히드록시알킬이거나 독립적으로 수소, 페닐, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시에 의해 세 번 치환된 실릴 또는 실릴옥시이고;

$R_{14}$ 은 수소 또는 독립적으로 수소, 페닐, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시에 의해 세 번 치환된 실릴이며;

$d$ 는 0 또는 1이고;

$h$ 는 0 내지 4이며;

$k$ 는 0 내지 5이고;

$x$ 는 3 내지 6이며;

$y$ 는 1 내지 10이고;

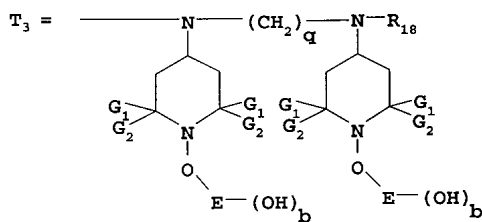
$z$ 는 화합물이 1000 내지 4000g/몰 (=원소 단위, amu)의 분자량을 갖는 정수이며;

$R_{15}$ 는 모르폴리노, 피페리디노, 1-피페리지닐, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬아미노, 특히 삼차옥틸아미노와 같은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 측쇄 알킬아미노, 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 알킬을 갖는  $-N(알킬)T_1$ 이거나 또는 2 내지 16개의 탄소 원자를 갖는  $-N(알킬)_2$ 이고;

$R_{16}$ 은 수소, 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 아실, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬에 의해 치환된 카르바모일, 염소에 의해 한 번 또,  $R_{15}$ 에 의해 한 번 치환된 s-트리아지닐이거나 또는 상이한 두 개의  $R_{15}$ 에 의해 두 번 치환된 s-트리아지닐이며;

$R_{17}$ 은 염소, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬에 의해 또는  $T_1$ 에 의해 치환된 아미노, 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 알킬을 갖는  $-N(알킬)T_1$ , 2 내지 16개의 탄소 원자를 갖는  $-N(알킬)_2$ 이거나 또는  $T_3$ 의 기이고;





R<sub>18</sub>은 수소, 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 아실, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬에 의해 치환된 카르바모일, 2 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 -N(알킬)<sub>2</sub>에 의해 두 번 치환된 s-트리아지닐이거나 또는 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 알킬을 갖는 -N(알킬)T<sub>1</sub>에 의해 두 번 치환된 s-트리아지닐이며;

L은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬렌, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알케닐렌, 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐렌, 페닐에 의해서 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1 또는 2개의 알킬에 의해 치환된 페닐에 의해서 치환된 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌 이고;

화학식 (16) 내지 (28)에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, d, h, k, m, q 및 T<sub>1</sub>은 화학식 (1) 내지 (15)에서 정의한 바와 같으며;

R<sub>19</sub>는 수소, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐, 글리시딜, 2,3-디히드록시프로필, 산소 원자가 중간에 결합되고, 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 2-히드록시 또는 2-(히드록시메틸) 치환된 알킬, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 카르복시산 또는 카르밤산의 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 카르복시산 또는 카르밤산의 아실 라디칼 또는 7 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 산의 아실 라디칼이고;

R<sub>20</sub>은 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 디카르복시산 또는 디카르빔산의 2가 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 디카르복시산 또는 디카르빔산의 2가 아실 라디칼, 8 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 디카르복시산의 2가 아실 라디칼이며;

R<sub>21</sub>은 수소, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 또는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 아실이고;

R<sub>22</sub>는 수소, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 카르복시산 또는 카르밤산의 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 카르복시산 또는 카르밤산의 아실 라디칼, 7 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 카르복시산의 아실 라디칼이거나 또는 R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 서로 합쳐져서 -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO-, 프탈로일 또는 말레산의 2가 아실 라디칼이며;

R<sub>23</sub>은 수소, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬이거나 또는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 아실이고;

R<sub>24</sub>는 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌, 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 또는 불포화 지방족 디카르복시산 또는 디카르빔산의 2가 아실 라디칼, 7 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 시클로지방족 디카르복시산 또는 디카르빔산의 2가 아실 라디칼이거나 또는 8 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 디카르복시산의 2가 아실 라디칼이며;

R<sub>25</sub>는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알콕시, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐옥시, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -NH알킬이거나 2 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 -N(알킬)<sub>2</sub>이고;

R<sub>26</sub>은 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌디옥시, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐렌디옥시, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -NH-알킬렌-NH- 또는 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -N(알킬)-알킬렌-N(알킬)-이며;

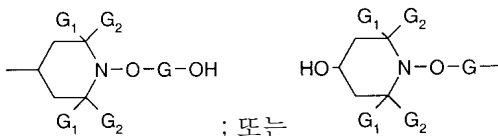
화학식 (29) 내지 (30)에서, G는 일차, 이차 또는 삼차 알콜 G-OH로부터 유도된 탄소 중심 디라디칼이고, 이 때,

z는 상기에서 정의한 바와 같으며,

G는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬렌, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알케닐렌, 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알케닐렌, 페닐에 의해서 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1 또는 2개의 알킬에 의해 치환된 페닐에 의해서 치환된 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이고, 단 화학식 (29)에서 연속적인 입체장애 아민 잔기는 머리-머리 구조 또는 머리-꼬리 구조로 배치될 수 있고;

T<sub>4</sub>는 수소 또는  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{R}_{27}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—R}_{28}$ 의 기이며;

R<sub>27</sub>은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬렌 또는 시클로알케닐렌, 페닐렌 또는 5-아미노-1-아미노메틸-1,3,3-트리메틸시클로hex산 및 -NH-크실렌-NH-를 포함한 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -NH-알킬렌-NH이고;



R<sub>28</sub>은 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬; ; 또는 이고;

R<sub>29</sub>는 직쇄 또는 측쇄 알킬이거나 또는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 -NH-알킬 또는 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 -NH-시클로알킬이며; 또

단, 화학식 (1) 및 (2)에서, b가 1일 때, E는 메틸, 에틸, 2-프로필 또는 2-메틸-2-프로필이 아니다.

바람직하게는 G<sub>1</sub> 및 G<sub>2</sub>는 각각 메틸이다.

바람직하게는 화학식 (1) 내지 (28)에서, b는 1 또는 2이고, 가장 바람직하게는 1이다.

특히 기술적으로 중요한 것은 b가 1이고, E가 메틸렌, 에틸렌, 2-프로필렌 또는 2-메틸-2-프로필렌인 화학식 (1) 및 (2)의 화합물이다.

b가 1일 때, 바람직하게는 E-OH 및 L-OH는 각각 2-메틸-2-프로판올, 2-프로판올, 2,2-디메틸-1-프로판올, 2-메틸-2-부탄올, 에탄올, 1-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 1-노난올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 1-옥타데칸올, 2-부탄올, 2-펜탄올, 2-에틸-1-헥산올, 시클로hex산올, 시클로옥탄올, 알릴 알코올, 펜테릴 알코올 또는 1-페닐-1-에탄올로부터 형성된 탄소 중심 라디칼 또는 디라디칼이고; 가장 바람직하게는 E-OH 및 L-OH는 2-메틸-2-프로판올 또는 시클로hex산올로부터 형성된다.

b가 2일 때, 바람직하게는 E-OH 및 L-OH는 각각 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,2-시클로hex산디올, 1,3-시클로hex산디올 또는 1,4-시클로hex산디올로부터 형성된 탄소 중심 라디칼 또는 디라디칼이고; 가장 바람직하게는 E-OH 및 L-OH는 1,4-부탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,2-시클로hex산디올, 1,3-시클로hex산디올 또는 1,4-시클로hex산디올로부터 형성된다.

b가 3일 때, E-OH 및 L-OH는 각각 글리세롤, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)메탄, 2-에틸-2-(히드록시메틸-1,3-프로판디올), 1,2,4-부탄트리올 또는 1,2,6-헥산트리올로부터 형성된 탄소 중심 라디칼 또는 디라디칼이고; 가장 바람직하게는 E-OH 및 L-OH는 글리세롤, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)메탄, 2-에틸-2-(히드록시메틸-1,3-프로판디올)로부터 형성된다.

바람직하게는 화학식 (29) 및 (30)에서, -G-O-는 에탄올, 펜테릴 알코올, 시클로hex산올 또는 2-메틸-2-프로판올 (삼차 부틸 알코올)로부터 형성된다.

바람직하게는 화학식 (3)에서,  $m$ 은 0이고,  $R_1$ 은 수소, 히드록시메틸이며,  $R_2$ 는 수소이고; 또는  $m$ 은 1이며,  $R_1$ 은 히드록시 또는 히드록시메틸이고,  $R_2$ 는 수소, 메틸 또는 에틸이다.

바람직하게는 화학식 (5)에서,  $R_2$ 는 수소 또는 도데실이다.

바람직하게는 화학식 (6)에서  $n$ 은 1 내지 3이고,  $n$ 이 1일 때,  $R_3$ 은 알릴, 글리시딜, 아크릴로일, 메타크릴로일, 옥타데카노일, 헥사데카노일, 테트라데카노일, 메톡시카르보닐프로피오닐, 메톡시카르보닐부틸릴, 메톡시카르보닐펜타노일 또는 메톡시카르보닐노나노일이고; 또는  $n$ 이 2일 때,  $R_3$ 은 숙시닐, 글루타릴, 아디포일, 세바코일, 1,6-헥산디카르바모일, 시스- 또는 트랜스-5-카르바모일-1-(카르바모일메틸)-1,3,3-트리메틸시클로헥산 또는 톨루엔-2,4-디카르바모일이며; 또는  $n$ 이 3일 때,  $R_3$ 은 1,3,5-트리스(6-카르바모일헥실)-2,4,6-트리옥소-s-트리아진이다.

바람직하게는 화학식 (7)에서,  $p$ 는 1 또는 2이고,  $p$ 가 1일 때,  $R_4$ 는 수소이며,  $R_5$ 는 부틸이고; 또는  $R_4$  및  $R_5$ 는 서로 합쳐져서 말레산의 2가 아실 라디칼이며; 또는  $p$ 가 2일 때,  $R_4$ 는 수소 또는 아세틸이고,  $R_5$ 는 1,6-헥산디일이다.

바람직하게는 화학식 (8)에서,  $n$ 은 1 또는 2이고,  $n$ 이 1일 때,  $R_6$ 은 에톡시, 6-메틸-1-헵틸옥시, 에틸아미노, 부틸아미노 또는 옥틸아미노이고; 또는  $n$ 이 2일 때,  $R_6$ 은 1,2-에탄디옥시, 1,4-부탄디옥시, 에틸렌디아미노, 헥사메틸렌디아미노 또는 4-메틸-1,3-페닐렌디아미노이다.

바람직하게는 화학식 (9)에서,  $R_7$  및  $R_8$ 은 독립적으로 염소, 옥틸아미노, 삼차옥틸-아미노 또는  $T_1$  및 에틸, 부틸 또는 도데실에 의해 치환된 아미노이고;  $R_9$ 는 에틸, 부틸 또는 도데실에 의해 치환된 이가 질소 원자이다.

바람직하게는 화학식 (10)에서,  $q$ 는 2, 4 또는 6이고,  $R_7$ 는 염소, 옥틸아미노, 옥타데실아미노 또는  $T_1$  및 에틸, 부틸 또는 도데실에 의해 치환된 아미노이고; 또  $R_{10}$ 은 수소이다.

바람직하게는 화학식 (11)에서,  $n$ 은 3이고,  $p$ 는 2이며,  $R_2$ 는 에틸, 부틸 또는 도데실이고;  $R_{11}$  또는  $R_{12}$  중 하나는  $T_2$ 이고, 다른 하나는 수소이다.

바람직하게는 화학식 (12)에서,  $k$ 는 3이고,  $R_9$ 는 이가 산소 원자이거나 에틸, 부틸 또는 도데실에 의해 치환된 이가 질소 원자이며,  $R_{13}$ 은 수소, 또는 메틸이고,  $d$ 가 0일 때,  $x$ 는 5 또는 6이고,  $d$ 가 1일 때,  $x$ 는 3 또는 4이다.

바람직하게는 화학식 (13)에서,  $d$ 는 0 또는 1이고,  $h$ 는 0 내지 2이며,  $k$ 는 0 또는 3이고,  $y$ 는 1 내지 8이며,  $R_9$ 는 이가 산소 원자이거나 에틸, 부틸 또는 도데실에 의해 치환된 이가 질소 원자이고,  $R_{13}$ 은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며,  $R_{14}$ 는 수소 또는 트리메틸실릴이다.

바람직하게는 화학식 (14)에서,  $R_9$ 는 이가 산소 원자이고,  $R_{10}$ 은 수소 또는 메틸이며,  $m$ 은 0이고,  $z$ 는 화합물의 분자량이 1500 내지 3000amu인 정수이다.

바람직하게는 화학식 (15)에서,  $q$ 는 6이고,  $y$ 는 1 내지 7이며,  $R_{15}$ 는 삼차옥틸아미노, 모르폴리노,  $T_1$ -부틸아미노와 같이 표시될 수 있는  $T_1$  및 부틸에 의해 치환된 아미노이고,  $R_{16}$ 은 수소, 아세틸, 에틸카르바모일, 2,4-비스(디부틸아미노)-s-트리아지닐, 2,4-비스(디에틸아미노)-s-트리아지닐,  $T_1$ -부틸아미노에 의해 두 번 치환된 s-트리아지닐이거나 디에틸아미노 또는 디부틸아미노에 의해 한 번 치환되고  $T_1$ -부틸아미노에 의해 한 번 치환된 s-트리아지닐이며,  $R_{17}$ 은 디부틸아미노, 디에틸아미노,  $T_1$ -부틸아미노이거나 또는  $R_{17}$ 은  $R_{18}$ 이 아세틸 또는 에틸카르바모일인  $T_3$ 이다.

바람직하게는 화학식 (17)에서,  $m$ 은 0이고,  $R_1$ 은 수소 또는 히드록시메틸이며,  $R_2$ 는 수소이고; 또는  $m$ 은 1이며,  $R_1$ 은 수소 또는 히드록시메틸이고,  $R_2$ 는 수소 또는 메틸이다.

바람직하게는 화학식 (19)에서,  $R_2$ 는 수소 또는 도데실이다.

바람직하게는 화학식 (20)에서,  $R_{19}$ 는 수소, 알릴, 아크릴로일, 메타크릴로일, 옥타데카노일 또는 헥사데카노일이다.

바람직하게는 화학식 (21)에서,  $R_{20}$ 은 숙시닐, 글루타릴, 아디포일, 세바코일, 1,6-헥산-디카르바모일이거나 시스- 또는 트랜스-5-카르바모일-1-(카르바모일메틸)-1,3,3-트리메틸시클로헥산이다.

바람직하게는 화학식 (22)에서,  $R_{21}$ 은 수소이고,  $R_{22}$ 는 수소 또는 부틸이며; 또는  $R_{21}$  및  $R_{22}$ 는 합쳐져서 말렌산의 2가 아실 라디칼이다.

바람직하게는 화학식 (23)에서,  $R_{23}$ 은 수소 또는 아세틸이고,  $R_{24}$ 는 에틸렌 또는 헥사메틸렌이다.

바람직하게는 화학식 (24)에서,  $R_{25}$ 는 에톡시, 6-메틸-1-헵틸옥시, 에틸아미노, 부틸아미노 또는 옥틸아미노이다.

바람직하게는 화학식 (25)에서,  $R_{26}$ 은 1,2-에탄디옥시, 1,4-부탄디옥시, 에틸렌디아미노 또는 헥사메틸렌디아미노이다.

바람직하게는 화학식 (26)에서,  $R_7$  및  $R_8$ 은 독립적으로 염소, 옥틸아미노, 삼차옥틸아미노, 옥타데실아미노,  $T_1$ -에틸아미노,  $T_1$ -부틸아미노 또는  $T_1$ -도데실아미노이고,  $R_9$ 는 에틸, 부틸 또는 도데실에 의해 치환된 이가 질소 원자이다.

바람직하게는 화학식 (27)에서,  $q$ 는 2, 4 또는 6이고,  $R_7$ 은 염소, 옥틸아미노, 옥타데실아미노,  $T_1$ -에틸아미노,  $T_1$ -부틸아미노 또는  $T_1$ -도데실아미노이며,  $R_{10}$ 은 수소이다.

바람직하게는 화학식 (28)에서  $d$ 는 0 또는 1이고,  $h$ 는 0 내지 2이며,  $k$ 는 0 또는 3이고,  $R_9$ 는 이가 산소 원자이거나 에틸, 부틸 또는 도데실에 의해 치환된 이가 질소 원자이고,  $R_{13}$ 은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며,  $R_{14}$ 는 수소 또는 트리메틸실릴이다.

바람직하게는 화학식 (29)에서,  $R_{27}$ 은 에틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 옥타메틸렌, 1,6-디아미노헥산 또는 5-아미노-1-아미노메틸-1,3,3-트리메틸시클로헥산이고;  $z$ 는 화합물의 분자량이 1500 내지 3000amu인 정수이며,  $R_{28}$ 은 메틸 또는 에틸이고,  $G$ 는 에틸렌, 1,2-시클로헥산디일, 1,3-시클로헥산디일, 1,4-시클로헥산디일,  $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-$  또는  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 이다.

바람직하게는 화학식 (30)에서,  $R_{29}$ 는 펜타데실, 헵타데실, 부틸아미노 또는 시클로헥실아미노이다.

본 발명의 더욱 바람직한 구체예는 화학식 (1) 내지 (30)의 화합물이다. 이때, E-OH, L-OH 및 G-O는 2-메틸-2-프로판올 (삼차부틸알코올) 또는 시클로헥산올로부터 형성된다.

가장 바람직하게는 화학식 (6)에서,  $n$ 이 1일 때,  $R_3$ 은 아크릴로일, 메타크릴로일, 글리시딜, 옥타데카노일, 헥사데카노일, 메톡시카르보닐프로피오닐, 메톡시카르보닐부틸릴, 메톡시카르보닐펜타노일 또는 메톡시카르보닐노나노일이고; 또는  $n$ 이 2일 때,  $R_3$ 은 숙시닐, 글루타릴, 아디포일, 세바코일, 1,6-헥산디카르바모일, 시스- 또는 트랜스-5-카르바모일-1-(카르바모일메틸)-1,3,3-트리메틸시클로헥산 또는 톨루엔-2,4-디카르바모일이며; 또는  $n$ 이 3일 때,  $R_3$ 은 1,3,5-트리스(6-카르바모일헥실)-2,4,6-트리옥소-s-트리아진이다.

가장 바람직하게는 화학식 (7)에서,  $p$ 는 1 또는 2이고,  $p$ 가 1일 때,  $R_4$ 는 수소이며,  $R_5$ 는 수소 또는 부틸이고; 또는  $p$ 가 2일 때,  $R_4$ 는 수소이고,  $R_5$ 는 1,6-헥산디일이다.

가장 바람직하게는 화학식 (9)에서,  $R_7$ 은 염소, 옥틸아미노 또는  $T_1$ -부틸아미노이고,  $R_8$ 는 염소 또는  $T_1$ -부틸아미노이며,  $R_9$ 는 부틸에 의해 치환된 이가 질소 원자이다.

가장 바람직하게는 화학식 (10)에서,  $q$ 는 6이고,  $R_7$ 는  $T_1$ -부틸아미노이며; 또  $R_{10}$ 은 수소이다.

가장 바람직하게는 화학식 (11)에서,  $n$ 은 3이고,  $p$ 는 2이며,  $R_{11}$  또는  $R_{12}$  중 하나는  $T_2$ 이고, 다른 하나는 수소이다.

가장 바람직하게는 화학식 (12)에서,  $k$ 는 3이고,  $R_9$ 는 이가 산소 원자이며,  $R_{13}$ 은 수소 또는 메틸이고,  $d$ 는 0이며,  $x$ 는 5 또는 6이고,  $d$ 가 1일 때,  $x$ 는 3 또는 4이다.

가장 바람직하게는 화학식 (13)에서,  $d$ 는 0 또는 1이고,  $h$ 는 0 내지 2이며,  $k$ 는 0 또는 3이고,  $y$ 는 1 내지 8이며,  $R_9$ 는 이가 산소 원자이고,  $R_{13}$ 은 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시이며,  $R_{14}$ 는 수소 또는 트리메틸실릴이다.

가장 바람직하게는 화학식 (15)에서,  $q$ 는 6이고,  $y$ 는 1 내지 7이며,  $R_{15}$ 는  $T_1$ -부틸아미노이고,  $R_{16}$ 은 수소, 아세틸, 에틸 카르바모일, 2,4-비스(디부틸아미노)- $s$ -트리아지닐, 2,4-비스(디에틸아미노)- $s$ -트리아지닐,  $T_1$ -부틸아미노에 의해 두 번 치환된  $s$ -트리아지닐이거나 디에틸아미노 또는 디부틸아미노에 의해 한 번 치환되고  $T_1$ -부틸아미노에 의해 한 번 치환된  $s$ -트리아지닐이며,  $R_{17}$ 은 디부틸아미노, 디에틸아미노,  $T_1$ -부틸아미노이거나 또는  $R_{17}$ 은  $R_{18}$ 이 아세틸 또는 에틸 카르바모일인  $T_3$ 이다.

가장 바람직하게는 화학식 (20)에서,  $R_{19}$ 는 수소, 옥타데카노일 또는 헥사데카노일이다.

가장 바람직하게는 화학식 (22)에서,  $R_{21}$ 은 수소이고,  $R_{22}$ 는 수소 또는 부틸이다.

가장 바람직하게는 화학식 (23)에서,  $R_{23}$ 은 수소이고,  $R_{24}$ 는 헥사메틸렌이다.

가장 바람직하게는 화학식 (26)에서,  $R_7$ 은 염소, 옥틸아미노,  $T_1$ -부틸아미노이고,  $R_8$ 은 염소 또는  $T_1$ -부틸아미노이며,  $R_9$ 는 부틸에 의해 치환된 이가 질소 원자이다.

가장 바람직하게는 화학식 (27)에서,  $q$ 는 6이고,  $R_7$ 은  $T_1$ -부틸아미노이며,  $R_9$ 는 부틸에 의해 치환된 이가 질소 원자이다.

가장 바람직하게는 화학식 (29)에서,  $R_{27}$ 은 에틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 옥타메틸렌이고;  $z$ 는 화합물의 분자량이 1500 내지 2000amu인 정수이며,  $R_{28}$ 은 메틸이다.

가장 바람직하게는 화학식 (30)에서,  $R_{29}$ 는 펜타데실, 헵타데실이다.

본 발명의 더욱 바람직한 구체예는 화학식 (1) 내지 (30)의 화합물이다. 이때, E-OH, L-OH 및 -G-O-는 2-메틸-2-프로판올 (=삼차부틸알코올)로부터 형성된다.

특히 바람직한 화학식 (6)의 화합물은  $n$ 이 1일 때,  $R_3$ 이 아크릴로일, 메타크릴로일, 글리시딜, 옥타데카노일, 헥사데카노일, 메톡시카르보닐프로피오닐, 메톡시카르보닐부티릴 또는 메톡시카르보닐펜타노일인 것이고,  $n$ 이 2일 때,  $R_3$ 이 숙시닐, 글루타릴, 아디포일 또는 세바코일인 것이다.

특히 바람직한 화학식 (7)의 화합물은  $R_4$ 가 수소,  $p$ 가 1일 때,  $R_5$ 가 수소 또는 부틸이며,  $p$ 가 2일 때,  $R_5$ 가 헥사메틸렌인 것이다.

특히 바람직한 화학식 (9)의 화합물은  $R_7$ 이 염소, 옥틸아미노 또는  $T_1$ -부틸아미노이고,  $R_8$ 이  $T_1$ -부틸아미노이며,  $R_9$ 가 부틸에 의해 치환된 이가 질소 원자인 것이다.

특히 바람직한 화학식 (10)의 화합물은  $q$ 가 6이고,  $R_7$ 이  $T_1$ -부틸아미노이며  $R_{10}$ 이 수소인 것이다.

특히 바람직한 화학식 (11)의 화합물은  $n$ 이 3이고,  $p$ 가 2이며,  $R_{11}$  또는  $R_{12}$  중 하나가  $T_2$ 이고 다른 하나가 수소인 것이다.

특히 바람직한 화학식 (12)의 화합물은  $d$ 가 1이고,  $k$ 가 3이며,  $x$ 가 3 또는 4이고,  $R_9$ 가 이가 산소 원자이며,  $R_{13}$ 이 메틸인 것이다.

특히 바람직한 화학식 (13)의 화합물은  $k$ 가 3이고,  $y$ 가 4 내지 8이며,  $R_9$ 가 이가 산소 원자이고,  $R_{13}$ 이 수소 또는 메틸이며,  $d$  및  $h$ 가 0이고,  $R_{14}$ 가 수소이거나, 또는  $d$ 가 1이고,  $h$ 가 0이고,  $R_{14}$ 가 트리메틸실릴인 것이다.

특히 바람직한 화학식 (14)의 화합물은  $m$ 이 0이고,  $R_9$ 가 이가 산소 원자이며,  $R_{10}$ 이 수소 또는 메틸이고,  $z$ 가 화합물의 분자량이 1500 내지 3000amu인 정수인 것이다.

특히 바람직한 화학식 (15)의 화합물은  $q$ 가 6이고,  $y$ 가 1 내지 7이며,  $R_{15}$ 가  $T_1$ -부틸아미노이고,  $R_{16}$ 이 수소, 아세틸, 에틸카르바모일, 2,4-비스(디부틸아미노)-s-트리아지닐, 2,4-비스(디에틸아미노)-s-트리아지닐,  $T_1$ -부틸아미노에 의해 두 번 치환된 s-트리아지닐이거나 디에틸아미노 또는 디부틸아미노에 의해 한 번 치환되고  $T_1$ -부틸아미노에 의해 한 번 치환된 s-트리아지닐이며,  $R_{17}$ 은 디부틸아미노, 디에틸아미노이거나 또는  $R_{18}$ 이 아세틸 또는 에틸카르바모일인  $T_3$ 이다.

특히 바람직한 화학식 (20)의 화합물은  $R_{19}$ 가 수소, 옥타데카노일 또는 헥사데카노일인 것이다.

특히 바람직한 화학식 (21)의 화합물은  $R_{20}$ 이 숙시닐, 글루타릴, 아디포일 또는 세바코일인 것이다.

특히 바람직한 화학식 (30)의 화합물은  $R_{29}$ 가 헵타데실인 것이다.

또한 본 발명은  $b$ 가 1이고  $E$ 가 메틸, 에틸, 2-프로필 또는 2-메틸-2-프로필인 화학식 (1) 및 (2)의 화합물을 비롯한 상기 (b)에 기재한 바와 같은 화학식 (1) 내지 (30)의 화합물로부터 선택된 1 이상의 화합물을 유효 안정화량 함유하는 중합체 조성물 또는 기록 물질 (a)에 관한 것이다. 본 발명의 화합물의 유효 안정화량은 일반적으로 성분 (a)에 대하여 0.01 내지 10중량%, 특히 0.05 내지 5중량%의 성분 (b)의 안정화제이다.

바람직하게는 안정화되는 유기 물질은 천연물, 반(semi) 합성 또는 합성 중합체이거나 칼라 사진 물질, 특히 연가소성 중합체 또는 도료 조성물이다.

가장 바람직하게는 중합체는 폴리올레핀이고, 특히 자동차용 도료 및 응용 또는 우레탄 기재 자동차용 도료에 유용한 열가소성 중합체이다.

본 발명의 화합물은 우수한 가수분해 안정성, 취급성 및 저장 안정성 뿐만 아니라 안정화된 조성물에 존재할 때, 추출에 대한 우수한 내성을 갖는다.

일반적으로 안정화될 수 있는 유기 물질은 하기의 물질을 포함한다:

1. 예컨대, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부트-1-엔, 폴리-4-메틸펜트-1-엔, 폴리이소프렌 혹은 폴리부타디엔과 같은 모노올레핀 및 디올레핀의 중합체, 또한 예컨대 시클로펜텐 혹은 노르보렌과 같은 시클로올레핀의 중합체, 예컨대 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 고밀도 및 고 분자량 폴리에틸렌(HEPE-HMW), 고밀도 및 초고분자량 폴리에틸렌(HDPE-UHMW), 중 밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), (VLDPE) 및 (ULDPE)와 같은 (선택적으로 가교가능한) 폴리에틸렌.

폴리올레핀, 예컨대 앞 단락에서 예시한 모노올레핀의 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 하기의 다른 특별한 방법에 의해 제조된다:

a) 라디칼 중합반응(보통 고압 및 승온 상태에서 실시됨.)

b) 통상 하나 혹은 그 이상의 주기율표 4b, 5b, 6b 혹은 7b 족의 금속을 포함하는 촉매를 사용하는 촉매 중합반응.

상기 금속들은 전형적으로 산화물, 할로겐화물, 알코올레이트, 에스테르, 에테르, 아민, 알킬, 알케닐 및/또는  $\pi$ - 혹은  $\sigma$ -배위된 아틸과 같은 통상 1 이상의 리간드를 갖는다. 이러한 금속 착물은 기질, 전형적으로 활성화 및/또는 염화마그네슘, 염화티탄(III), 산화 알루미늄 혹은 산화 실리콘과 같은 기질로부터 자유로운 형태 혹은 기질에 고정되어 있는 형태이다. 이러한 촉매는 중합화 매체에서 가용성 혹은 불용성이다. 중합반응에서 촉매는 촉매자체로 사용되거나 또한 활성화제로 사용될 수도 있고, 전형적으로 금속 알킬, 금속 수화물, 금속 알킬 할로겐화물, 금속 알킬 산화물 혹은 금속 알킬옥산이 있다; 상기 금속은 주기율표 1a, 2a 및/또는 3a족의 금속원소이다. 활성화제는 통상 에스테르, 에테르 아민 혹은 실일 에테르기로 변형된다. 이러한 촉매 체계는 통상 필립스(Philips), 스탠다드 오일 인디애나(Standard Oil Indiana), 지글러(-나타)(Ziegler (-Natta)), TNZ(듀폰), 메탈로센 혹은 단일 부위 촉매(SSC)로 칭해진다.

2. 1)이하에서 언급한, 예컨대 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌과의 혼합물, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌과의 혼합물(예컨대 PP/HDPE, PP/LDPE) 및 다른 형태의 폴리에틸렌들의 혼합물(예컨대 LDPE/HDPE)과 같은 중합체들의 혼합물.

3. 예컨대, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 이들과 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과의 혼합물, 프로필렌/부트-1-엔 공중합체, 프로필렌/이소부틸렌 공중합체, 에틸렌/부트-1엔 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메틸펜텐 공중합체, 에틸렌/헵텐 공중합체, 에틸렌/옥텐 공중합체, 프로필렌/부타디엔 공중합체, 이소부틸렌/이소프렌 공중합체, 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/알킬 메타아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 및 이들과 일산화탄소와의 공중합체 혹은 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 그들의 염(이오노머) 뿐만 아니라, 에틸렌과 프로필렌 및 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 혹은 에틸렌-노르보르넨과 같은 디엔과의 삼중합체와 같은 모노올레핀과 디올레핀과의 공중합체; 및 예컨대, 폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 공중합체, LDPE/에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(EVA), LDPE/에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA 및 교대 혹은 무작위의 폴리알킬렌/일산화탄소 공중합체와 같은 상기 공중합체와 또 다른 것과의 혼합물, 그리고 이들과 예컨대 폴리아미드와 같은 중합체와의 혼합물.

4. 수소화된 변형물(예컨대 점착제) 및 폴리알킬렌과 녹말과의 혼합물을 포함하는 탄화수소 수지(예컨대  $C_5$ - $C_9$ ).

5. 폴리스티렌, 폴리(p-메틸스티렌), 폴리( $\alpha$ -메틸스티렌).

6. 예컨대, 스티렌/부타디엔, 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/알킬 메타아크릴레이트, 스티렌/부타디엔/알킬 아크릴레이트, 스티렌/부타디엔/알킬 메타아크릴레이트, 스티렌/말레산 무수물, 스티렌/아크릴로니트릴/메틸 아크릴레이트와 같은 스티렌 혹은  $\alpha$ -메틸 스티렌과 디엔 혹은 아크릴 유도체와의 공중합체; 고 충격 강도를 가진 스티렌 공중합체와 다른 중합체와의 혼합물, 예컨대 폴리아크릴레이트, 디엔 중합체 혹은 에틸렌/프로필렌/디엔 삼중합체; 및 스티렌/부타디엔/스티렌, 스티렌/이소프렌/스티렌, 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 혹은 스티렌/에틸렌/프로필렌/스티렌과 같은 스티렌 블록 공중합체.

7. 스티렌 혹은  $\alpha$ -메틸스티렌의 그래프트 공중합체, 예컨대 폴리부타디엔에 스티렌을, 폴리부타디엔-스티렌에 혹은 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체에 스티렌을; 폴리부타디엔에 스티렌과 아크릴로니트릴(혹은 메타아크릴로니트릴)을; 폴리부타디엔에 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타아크릴레이트를; 폴리부타디엔에 스티렌과 말레산 무수물을; 폴리부타디엔에 스티렌과 말레이미드를; 폴리부타디엔에 스티렌과 알킬 아크릴레이트 혹은 메타아크릴레이트를; 에틸렌/프로필렌/디엔 삼중합체에 스티렌과 아크릴로니트릴을; 폴리알킬 아크릴레이트, 혹은 폴리알킬 메타아크릴레이트에 스티렌과 아크릴로니트릴을, 아크릴레이트/부타디엔 공중합체에 스티렌과 아크릴로니트릴을 그래프트한 그래프트 공중합체, 뿐만 아니라 6)이하에 기술한 공중합체와의 혼합물, 예컨대 ABS, MBS, ASA 혹은 AES 중합체로 알려진 공중합체 혼합물이 있다.

8. 할로젠 함유 중합체, 예컨대 폴리클로로프렌, 염화 고무, 이소부틸렌-이소프렌의 염화 및 브롬화 공중합체(할로부틸 고무), 염화 혹은 술포염화 폴리에틸렌, 에틸렌 및 염화 에틸렌과의 공중합체, 에피클로로히드린 동중- 및 공중합체, 특히 할

로젠 함유 비닐 화합물의 중합체, 예컨대 폴리비닐 염화물, 폴리비닐리덴 염화물, 폴리비닐 플루오르화물, 폴리비닐리덴 플루오르화물, 뿐만 아니라 비닐 염화물/비닐리덴 염화물, 비닐 염화물/비닐 아세테이트 혹은 비닐리덴 염화물/비닐 아세테이트 공중합체와 같은 이들의 공중합체.

9.  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화산 및 이들의 유도체로부터 유도된 중합체, 예컨대, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타아크릴레이트; 폴리메틸 메타아크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴로니트릴, 부틸 아크릴레이트로 변형된 충격-변형물

10. 9)이하에서 언급된 단량체들 서로간의 혹은 다른 불포화 단량체들간의 공중합체, 예컨대 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴/알킬 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴/알콕시알킬 아크릴레이트 혹은 아크릴로니트릴/비닐 할로젠화물 공중합체 혹은 아크릴로니트릴/알킬 메타아크릴레이트/ 부타디엔 삼중합체.

11. 불포화 알코올 및 아민, 아실 유도체 혹은 그들의 아세탈로부터 유도된 중합체, 예컨대, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 스테아레이트, 폴리비닐 벤조에이트, 폴리비닐 말레이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리알릴 프탈레이트 혹은 폴리알릴 멜라민; 뿐만 아니라 1)에서 상술한 올레핀과의 공중합체.

12. 고리형 에테르의 동중중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 산화물, 폴리프로필렌 산화물 혹은 비스글리시딜 에테르와 그들의 공중합체.

13. 폴리아세탈, 예컨대 폴리옥시메틸렌 및 공단량체로서 에틸렌 산화물을 포함하는 폴리옥시메틸렌; 열가소성 폴리우레탄으로 변형된 폴리아세탈, 아크릴레이트 혹은 MBS.

14. 폴리페닐렌 산화물 및 황화물, 및 폴리페닐렌 산화물과 스티렌 중합체 혹은 폴리아미드와의 혼합물.

15. 한편으로는 말단-히드록시 폴리에테르, 폴리에스테르 혹은 폴리부타디엔으로부터, 다른 한편으로는 지방족 혹은 방향족 폴리이소시아네이트로부터 유도된 폴리우레탄 및 그들의 전구체.

16. 디아민 및 디카르복시산 및/또는 아미노카르복시산 혹은 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 및 혼성폴리아미드, 예컨대 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, m-크실렌 디아민 및 아디프산으로부터 출발한 방향족 폴리아미드; 헥사메틸렌디아민과 이소프탈산 및/또는 테레프탈산으로부터 변형제로서 탄성중합체를 사용하거나, 비사용하여 제조된 폴리아미드, 예컨대, 폴리-2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드 혹은 폴리 m-페닐렌 이소프탈아미드; 및 또한 상기 폴리아미드와 폴리올렌핀과의 블록 공중합체, 올레핀 공중합체, 이오노머 혹은 화학적으로 결합되거나 그래프트된 탄성 중합체; 혹은 폴리에테르, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 혹은 폴리테트라메틸렌 글리콜과의 블록 공중합체; 뿐만 아니라, EPDM 혹은 ABS로 변형된 폴리아미드 혹은 혼성폴리아미드; 그리고 반응(RIM 폴리아미드계)이 일어나는 동안 축합되는 폴리아미드.

17. 폴리우레아, 폴리이미드, 폴리아미드-이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에스테르이미드, 폴리히단토인 및 폴리벤지이미다졸.

18. 디카르복시산 및 디올 및/또는 수산화카르복시산 혹은 상응하는 락톤으로부터 유도된 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸올시클로헥산 테레프탈레이트 및 폴리히드록시벤조에이트, 뿐만 아니라 수산화-말단 폴리에테르로부터 유도된 블록 혼성에테르 에스테르; 및 또한 폴리카르보네이트 혹은 MBS로 변형된 폴리에스테르.

19. 폴리카보네이트 및 폴리에스테르 카보네이트.

20. 폴리술폰, 폴리에테르 술폰 및 폴리에테르 케톤.

21. 한편으로는 알데하이드로부터, 다르게는 우레아 및 멜라민으로부터 유도된 교차결합 중합체, 예컨대 페놀/포름알데하이드 수지, 우레아/포름알데하이드 수지 및 멜라민/포름알데하이드 수지.

22. 건조 및 비-건조 알키드 수지.

23. 포화 및 불포화 디카르복시산과 다가 알코올과의 혼성폴리에스테르로부터 유도된 불포화 폴리에스테르 및 가교제로서의 비닐 화합물 및 낮은 가연성을 갖는 이들의 할로젠 함유 변형물.



24. 치환된 아크릴레이트로부터 유도된 교차결합 가능한 아크릴 수지, 예컨대 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트 혹은 폴리에스테르 아크릴레이트.
25. 알키드 수지, 폴리에스테르 수지 및 멜라민 수지, 우레아 수지, 이소시아네이트, 이소시아누레이트, 폴리이소시아네이트 혹은 에폭시 수지와 교차 결합된 아크릴레이트 수지.
26. 지방족, 시클로지방족, 헤테로시클릭 혹은 방향족 글리시딜 화합물, 예컨대 무수물 혹은 아민과 같은 통상의 경화제로 가교된 비스페놀 A 및 비스페놀 F의 글리시딜 에테르의 생성물.
27. 셀룰로오즈, 고무, 젤라틴과 같은 천연 중합체 및 화학적으로 변형된 그들의 동종유도체, 예컨대 셀룰로오즈 아세테이트, 셀룰로오즈 프로피오네이트 및 셀룰로오즈 부티레이트, 혹은 메틸 셀룰로오즈와 같은 셀룰로오즈 에테르; 뿐만 아니라 로진과 그들의 유도체.
28. 상기 중합체의 블렌드(폴리블렌드), 예컨대 PP/EPDM, 폴리-아미드/EPDM 혹은 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/아크릴레이트, POM/열가소성 PUR, PC/열가소성 PUR, POM/아크릴레이트, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 및 공중합체, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS 혹은 PBT/PET/PC.
29. 순수한 단량체성 화합물 또는 그러한 화합물의 혼합물인 자연 발생적 및 합성 유기 물질, 예컨대 미네랄 오일, 동물 및 식물성 지방, 오일 및 왁스 또는 합성 에스테르 (프탈레이트, 아디페이트, 포스페이트 또는 트리멜리테이트)를 기초로 한 오일, 지방 및 왁스, 또한 임의의 무게비인 합성 에스테르와 미네랄 오일의 혼합물, 전형적으로 방적 조성물로서 사용되는 것 뿐만 아니라 그러한 물질의 수성 유제.
30. 천연 또는 합성 고무의 수성 유제, 예컨대 카르복시화 스티렌/부타디엔 공중합체의 천연 라텍스 또는 라텍스.
31. 예컨대 U.S. 미국 특허 제4,259,467호에 기재된 연질, 친수성 폴리실옥산과 같은 폴리실옥산; 및 예컨대 미국 특허 제4,355,147호에 기재된 경질 폴리오르가노실옥산.
32. 불포화 아크릴 폴리아세토아세테이트 수지 또는 불포화 아크릴 수지와 배합된 폴리케티민. 불포화 아크릴 수지는 우레탄 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트, 가지 달린 불포화기를 갖는 비닐 또는 아크릴 공중합체 및 아크릴화 멜라민을 포함한다. 폴리케티민은 산 촉매 존재하에 폴리아민 및 케톤으로부터 제조된다.
33. 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머 및 폴리불포화 지방족 올리고머를 함유하는 방사 경화성 조성물.
34. LSE-4103과 같은 에폭시 관능성 공에테르화된 고휘 멜라민 수지에 의해 가교된 광-안정화 에폭시 수지와 같은 에폭시멜라민 수지 (Monsanto).

일반적으로, 본 발명의 화합물은 안정화되는 조성물의 약 0.01 내지 5중량%의 양으로 사용되지만, 이것은 특별한 기재 및 용도에 따라 달라질 수 있다. 유익한 범위는 약 0.05 내지 약 3% 및 특히 0.05 내지 약 1%이다.

본 발명의 안정화제는 통상의 기술에 의해 형상화되는 물품의 제조 전의 어떤 단계에서도 편리하게 유기 중합체에 쉽게 혼합될 수 있다. 예컨대 안정화제는 건조 분말 형태 또는 현탁액으로 중합체와 혼합될 수 있거나 또는 안정화제 유제가 용액, 현탁액 또는 유제 형태의 중합체와 혼합될 수 있다. 또한 본 발명에 의해 안정화된 조성물은 선택적으로 하기에 열거된 물질 또는 그의 혼합물과 같은 각종 통상의 첨가제를 약 0.01 내지 약 5%, 바람직하게는 약 0.025 내지 약 2% 및 특히 약 0.1 내지 약 1중량%의 양으로 함유할 수 있다.

## 1. 산화방지제

**1.1. 알킬화 모노페놀**, 예를 들어 2,6-디-삼차부틸-4-메틸페놀, 2-삼차부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디-시클로헥틸-4-메틸페놀, 2-( $\alpha$ -메틸시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리시클로헥실페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-메톡

시메틸페놀, 직쇄 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-삼차부틸페놀, 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-삼차부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-삼차부틸-히드로퀴논, 2,5-디-삼차아밀히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-삼차부틸-히드로퀴논, 2,5-디-삼차부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐 스테아레이트, 비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)아디페이트.

1.4. 토코페롤, 예를 들어  $\alpha$ -토코페놀,  $\beta$ -토코페놀,  $\gamma$ -토코페놀,  $\delta$ -토코페놀 및 이들의 혼합물 (비타민 E)

1.5. 히드록시화 티오디페닐 에테르, 예를들어 2,2'-티오비스(6-삼차부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-옥틸페놀), 4,4'-티오비스(6-삼차부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-삼차부틸-2-메틸페놀), 4,4'-티오비스(3,6-디-이차아밀페놀), 4,4'-비스(2,6-디메틸-4-히드록시페닐)디술피드.

1.6. 알킬리덴 비스페놀, 예를들어 2,2'-메틸렌비스 (6-삼차부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-삼차부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-( $\alpha$ -메틸시클로헥실)-페놀], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-삼차부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-삼차부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(6-삼차부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-( $\alpha$ -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-삼차부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-삼차부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-삼차부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸-페닐)-3-n-도데실머캅토부탄, 에틸렌 글리콜 비스[3,3-비스(3'-삼차부틸-4'-히드록시페닐)부티레이트], 비스(3-삼차부틸-4-히드록시-5-메틸-페닐)디시클로펜타디엔, 비스[2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-메틸벤질)-6-삼차부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트, 1,1-비스-(3,5-디메틸-2-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-4-n-도데실머캅토부탄, 1,1,5,5-테트라(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)펜탄.

1.7. O-, N- 및 S-벤질 화합물, 예를들어 3,5,3',5'-테트라-삼차부틸-4,4'-디히드록시-디벤질 에테르, 옥타데실-4-히드록시-3,5-디메틸벤질머캅토아세테이트, 트리데실-4-히드록시-3,5-디-삼차부틸벤질머캅토아세테이트, 트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)아민, 비스(4-삼차부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)디티오테레프탈레이트, 비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)술피드, 이소옥틸-3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질 머캅토아세테이트.

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

1.9. 방향족 히드록시벤질 화합물, 예를들어 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)페놀.

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

1.11. 벤질 포스포네이트, 예를들어 디메틸-2,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질 포스포네이트, 디에틸-3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-5-삼차부틸-4-히드록시-3-메틸벤질 포스포네이트, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질-포스포산 모노에틸 에스테르의 칼슘 염.

1.12. 아실아미노페놀, 예를들어 4-히드록시라우르아닐리드, 4-히드록시스테아르아닐리드, 옥틸 N-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)카르바메이트.

1.13. 1가 또는 다가 알코올과  $\beta$ -(3,5-디-삼차부틸-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]옥탄과의 에스테르.

1.14. 1가 또는 다가 알코올과  $\beta$ -(5-삼차부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)-프로피온산의 에스테르, 예를들어 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]옥탄과의 에스테르.

1.15. 1가 또는 다가 알코올과  $\beta$ -(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)-프로피온산의 에스테르, 예를들어 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]옥탄과의 에스테르.

1.16. 1가 또는 다가 알코올과 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐 아세트산의 에스테르, 예를들어 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]옥탄과의 에스테르

1.17.  $\beta$ -(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피온산, 예를 들어 N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)헥사메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐피로피오닐)트리메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시-페닐프로피오닐)히드라지드, N,N'-비스[2-(3-[3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐]프로피오닐옥시)에틸]옥사미드 (Uniroyal에서 공급된 Naugard<sup>R</sup> XL-1).

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-톨루엔술폰오일)-디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-이차부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴디페닐아민, 4-이소프로폭시디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-(4-삼차옥틸페닐)-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸화 디페닐아민, 예컨대, p,p'-디-삼차옥틸디페닐아민, 4-n-부틸아미노페놀, 4-부틸아미노페놀, 4-노난오일아미노-페놀, 4-도데칸오일아미노페놀, 4-옥타데칸오일아미노페놀, 비스(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-삼차부틸-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, 삼차옥틸화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노- 및 디알킬화 삼차부틸/삼차옥틸디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 도데실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 이소프로필/이소헥실페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 삼차부틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디-히드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, 모노 및 디알킬화 삼차부틸/삼차옥틸페노타

이진 혼합물, 모노- 및 디알킬화 삼차옥틸-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. 2-(2'-히드록시페닐)-벤조트리아졸, 예를들어 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-삼차부틸-2'-히드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-이차부틸-5'-삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-4'-옥틸옥시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-삼차아미-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스-( $\alpha,\alpha$ -디메틸벤질)-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 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-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'??-삼차부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카르보닐에틸]-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 및 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀]; 폴리에틸렌 글리콜 300과 2-[3'-삼차부틸-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)-2'-히드록시-페닐]-2H-벤조트리아졸의 에스테르 교환반응 생성물; R이 3'-삼차부틸-4'-히드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일페닐인  $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_2]_2$ , 2-[2'-히드록시-3'-( $\alpha,\alpha$ -디메틸벤질)-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페닐]벤조트리아졸; 2-[2'-히드록시-3'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-5'-( $\alpha,\alpha$ -디메틸벤질)-페닐]벤조트리아졸.

2.2. 2-히드록시벤조페논, 예를들어 4-히드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리히드록시 및 2'-히드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

2.3. 비치환 또는 치환된 벤조산의 에스테르, 예를들어 4-삼차부틸-페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일 레조르시놀, 비스(4-삼차부틸-벤조일)레조르시놀, 벤조일 레조르시놀, 2,4-디-삼차부틸페닐 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 헥사데실 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-디-삼차부틸페닐 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트.

2.4. 아크릴레이트, 예를들어 에틸  $\alpha$ -시아노- $\beta,\beta$ -디페닐아크릴레이트, 이소옥틸  $\alpha$ -시아노- $\beta,\beta$ -디페닐아크릴레이트, 메틸  $\alpha$ -카르보메톡시신나메이트, 메틸  $\alpha$ -시아노- $\beta$ -메틸-p-메톡시-신나메이트, 부틸  $\alpha$ -시아노- $\beta$ -메틸-p-메톡시-신나메이트, 메틸  $\alpha$ -카르보메톡시-p-메톡시-신나메이트 및 N-( $\beta$ -카르보메톡시- $\beta$ -시아노비닐)-2-메틸인돌린.

2.5. 니켈 화합물, 예를들어 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-삼차부틸 벤질 포스포산 모노알킬 에스테르(예 : 메틸 에스테르 또는 에틸 에스테르)의 니켈 염, 케톡심(예 : 2-히드록시-4-메틸페닐 운데실케톡심)의 니켈 착물, 적절한 경우 부가적인 리간드가 있는 1-페닐-4-라우로일-5-히드록시 피라졸의 니켈 착물.

2.6. 입체장애 아민, 예를들어 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-삼차부틸-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-삼차옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 직쇄 또는 환형 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-삼차부틸벤질)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-아미노프로필

아미노)에탄의 직쇄 또는 환형 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘)-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-피페리딘)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)피롤리딘-2,5-디온, 4-헥사데실옥시 및 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)헥사메틸렌디아민 및 4-시클로헥실아민-2,6-디-클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄 및 2,4,6-트리카프로-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-피페리딘)-n-도데실숙신이미드, N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)-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, 1,1-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘옥시 카르보닐)-2-(4-메톡시페닐)에텐, N,N'-비스-포르밀-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-헥사메틸렌디아민, 4-메톡시-메틸렌-말레산과 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-히드록시 피페리딘의 반응 생성물, 폴리-[메틸프로필-3-옥시-4-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)]-실옥산, 말레산무수물 α-올레핀-공중합체와 2,2,6,6-테트라메틸-4-아미노피페리딘 또는 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-아미노피페리딘의 반응 생성물.

2.7. 옥사미드, 예를들어 4,4'-디옥틸옥시옥사아닐리드, 2,2'-디에톡시옥사아닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-삼차부톡사아닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-삼차부톡사아닐리드, 2-에톡시-2'-에톡사아닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥사아미드, 2-에톡시-5-삼차부틸-2'-에톡사아닐리드 및 그와 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-삼차부톡사닐리드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시-이중 치환된 옥사아닐리드의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시-이중치환된 옥사아닐리드의 혼합물.

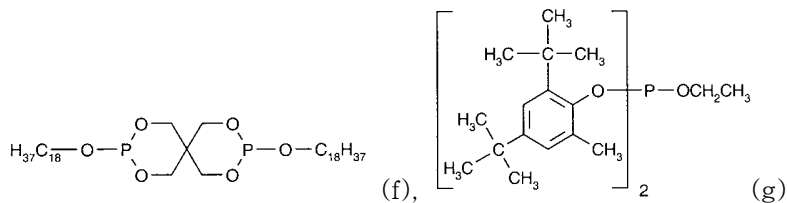
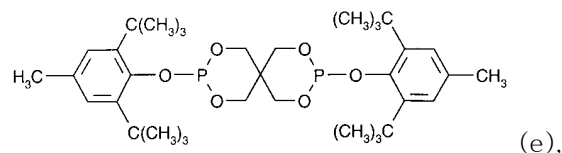
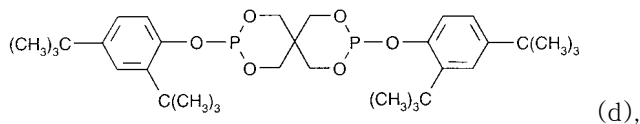
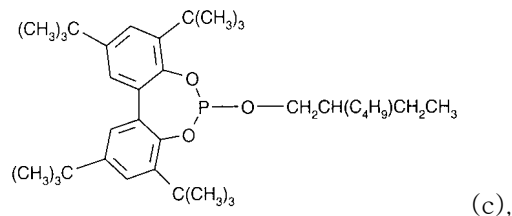
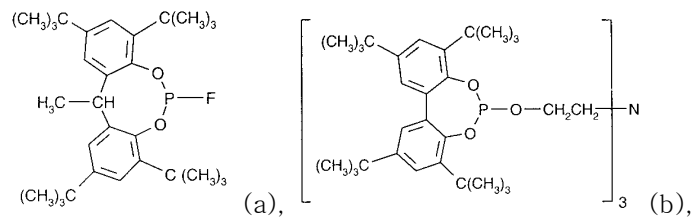
2.8. 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를들어 2,4,6-트리스(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-히드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-2-히드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(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, 2-{2-히드록시-4-[3-(2-에틸헥실-1-옥시)-2-히드록시프로필옥시]페닐}-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

3. 금속 탈활성화제, 예를들어 N,N'-디페닐옥사아미드, N-살리실랄-N'-살리실로일히드라진, N,N'-비스(살리실로일)히드라진, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)히드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스(벤질리텐)옥살릴 디히드라지드, 옥사아닐리드, 이소프탈로일 디히드라지드, 세바코일 비스페닐히드라지드, N,N'-디아세틸아디포일 디히드라지드, N,N'-비스(살리실로일)옥살릴 디히드라지드, N,N'-비스(살리실로일)티오프로피오닐 디히드라지드.

4. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를들어 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-삼차부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스-삼차부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-삼차부틸페닐)4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-삼차부틸-12H-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-삼차부틸-12-메틸-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-삼차부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸-6-메틸페닐)에틸포스파이트, 2,2',2''-니트릴로[트리에틸트리스(3,3',5,5'-테트라삼차부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트], 2-에틸헥실(3,3',5,5'-테트라삼차부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트. 5-부틸-5-에틸-2-(2,4,6-트리-삼차부틸페녹시)-1,3,2-디옥사포스포란.

특히 하기의 포스파이트가 바람직하다:

트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트 (Irgafos<sup>R</sup>168, 시바-가이키), 트리스(노닐페닐) 포스파이트,



5. 히드록시아민, 예를들어 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, 수소화 수지로 부터 유도된 N,N-디알킬히드록시아민.

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-디알킬히드록시아민으로부터 유도된 니트론.

7. 티오상승제, 예를들어 디라우릴 티오디프로피온에이트 또는 디스테아릴 티오디프로피온에이트.

8. 과산화물분해 화합물, 예를들어 β-티오디프로판산의 에스테르, 예컨대 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르, 머캅토벤조이미다졸 또는 2-머캅토벤조이미다졸의 아연염, 디부틸디티오카바삼 아연, 디옥타데실 디술피드, 펜타에리트리톨 테트라키스(β-도데실메르캅토)프로피온에이트.

9. 폴리아미드 안정화제, 예를들어 요오드화물 및/또는 인 화합물과 결합한 구리 염 및 2가 망간 염.

10. 염기성 공안정화제, 예를들어 펠라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시아디아미드, 트리알릴 시아누레이드, 우레아 유도체, 히드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리금속 및 알칼리토금속 염, 예컨대 스테아르산 칼슘, 스테아르산 아연, 베헨산 마그네슘, 스테아르산 마그네슘, 리시놀레산 나트륨, 팔미트산 칼륨, 피로카테콜산 안티몬 또는 피로카테콜산 주석.

11. 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-삼차부틸벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산, 숙신산 나트륨 또는 벤조산 나트륨; 중합성 화합물, 예컨대 이온성 공중합체(이오노머). 특히 바람직하게는 1,3:2,4-비스(3',4'-디메틸벤질리덴)소르비톨, 1,3:2,4-디(파라메틸디벤질리덴)소르비톨 및 1,3:2,4-디(벤질리덴)소르비톨이다.

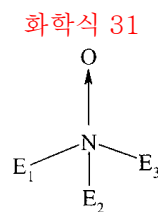
12. 충전제 및 강화제, 예를들어 탄산칼슘, 실리카이트, 유리 섬유, 유리 구, 석면, 활석, 카올린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙, 흑연, 나무 분말 및 기타 천연 생성물의 분말 또는 섬유, 합성 섬유.

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

14. 벤조푸란 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-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 5,7-디-삼차부틸-3-[4-(2-스테아로일옥시에톡시)페닐]벤조푸란-2-온, 3,3'-비스[5,7-디-삼차부틸-3-(4-[2-히드록시에톡시]-페닐)벤조푸란-2-온], 5,7-디-삼차부틸-3-(4-에톡시페닐)벤조푸란-2-온, 3-(4-아세톡시-3,5-디메틸페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 3-(3,5-디메틸-4-피발로일옥시페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 3-(3,4-디메틸페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 3-(2,3-디메틸페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온.

15. 아민 산화물, 예컨대 미국 특허 제5,844,029호 및 제5,880,191호에 기재된 아민 산화물 유도체, 디데실 메틸 아민 산화물, 트리데실 아민 산화물, 트리도데실 아민 산화물 및 트리헥사데실 아민 산화물. 미국 특허 제5,844,029호 및 제 5,880,191호는 열가소성 수지의 안정화에 대한 포화 탄화수소 아민 산화물의 용도를 개시하고 있다. 열가소성 조성물은 안정화제 또는 페놀성 산화 방지제, 입체장애 아민 광 안정화제, 자외선 흡수제, 유기 인 화합물, 지방산의 알킬리성 금속 염 및 티오상승제로부터 선택된 안정화제 혼합물을 추가로 포함할 수 있다고 개시되어 있다. 폴리올레핀 안정화를 위한 다른 첨가제와 아민 산화물을 병용하는 것은 예시되지 않았다.

아민 산화물 공안정화제는 하기 화학식 (31)의 화합물이다:



상기식에서,

$E_1$  및  $E_2$ 는 독립적으로 6 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴, 7 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 아랄킬, 7 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 알크아릴, 5 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬, 6 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 알크시클로알킬 또는 6 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬알킬이고;

$E_3$ 은 1 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴, 7 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 아랄킬, 7 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 알크아릴, 5 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬, 6 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 알크시클로알킬 또는 6 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬알킬이며; 단, 1 이상의  $E_1$ ,  $E_2$  및  $E_3$ 은 탄소-수소 결합을 포함하고; 또

상기 알킬, 아랄킬, 알크아릴, 시클로알킬, 알크시클로알킬 및 시클로알킬알킬기는 1 내지 16개의 -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -COO-, -OCO-, -CO-, -NE<sub>4</sub>-, -CONE<sub>4</sub>- 및 -NE<sub>4</sub>CO- 기가 중간에 결합되거나 또는 상기 알킬, 아랄킬, 알크아릴, 시클로알킬, 알크시클로알킬 및 시클로알킬알킬기는 1 내지 16개의 -OE<sub>4</sub>-, -SE<sub>4</sub>-, -COOE<sub>4</sub>-, -OCOE<sub>4</sub>-, -COE<sub>4</sub>-, -N(E<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-, -CON(E<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-, -NG<sub>4</sub>COE<sub>4</sub> 및 -C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>R<sub>x</sub>)NL<sub>1</sub>(CH<sub>2</sub>R<sub>x</sub>)(CH<sub>3</sub>)C-기를 함유하는 5- 및 6-원 고리에 의해 치환될 수 있으며, 또는 상기 알킬, 아랄킬, 알크아릴, 시클로알킬, 알크시클로알킬 및 시클로알킬알킬기는 모두 상술한 기가 중간에 결합되고 또 치환될 수 있으며; 또

E<sub>4</sub>는 독립적으로 수소 또는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬이고;

R<sub>x</sub>는 수소 또는 메틸, 바람직하게는 수소이며;

L<sub>1</sub>은 C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub> 직쇄 또는 측쇄 알킬 잔기, -C(O)R<sub>30</sub> 잔기이고, 이 때, R<sub>30</sub>은 C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub> 직쇄 또는 측쇄 알킬기이거나, 또는 L<sub>1</sub>은 -OR<sub>30</sub> 잔기이며, 이 때 R<sub>30</sub>은 C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub> 직쇄 또는 측쇄 알킬기이고; 또

상기 아릴기는 1 내지 3개의 할로젠, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 그 배합물에 의해 치환될 수 있다.

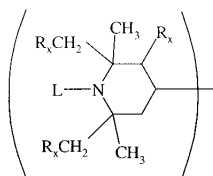
바람직한 화학식 (31)의 구조는 E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>가 독립적으로 벤질 또는 치환된 벤질인 것이다. 또한 각각의 E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> 및 E<sub>3</sub>는 동일한 잔기일 수 있다. 또한 바람직하게는 E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>는 8 내지 26개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, 가장 바람직하게는 10 내지 26개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이며, E<sub>3</sub>은 바람직하게는 1 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, 가장 바람직하게는 메틸 또는 치환된 메틸이다. 또한 바람직한 아민 산화물은 E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> 및 E<sub>3</sub>이 6 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 동일한 알킬기인 것을 포함한다. 바람직하게는 E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> 및 E<sub>3</sub>의 상기 잔기 모두가 포화된 탄화수소 잔기 또는 1 이상의 상기 -O-, -S-, -SO-, -CO<sub>2</sub>- 또는 -CON- 잔기를 함유하는 포화된 탄화수소 잔기이다. 당업자라면, 본 발명에서 벗어남 없이 각각의 E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> 및 E<sub>3</sub>의 유용한 다른 잔기를 생각할 수 있다.

또한 포화된 아민 산화물은 폴리(아민 산화물)을 포함한다. 폴리(아민 산화물)은 분자 당 2 이상의 삼차 아민 산화물을 함유하는 삼차 아민 산화물을 의미한다. 또한 "폴리(삼차 아민 산화물)"이라 명명되는 폴리(아민 산화물)은 지방족 및 지환족 디아민, 예컨대 1,4-디아미노부탄; 1,6-디아미노헥산; 1,10-디아미노데칸; 및 1,4-디아미노시클로헥산 및 방향족 기체 디아민, 예컨대 디아미노 안트라퀴논 및 디아미노아니솔의 삼차 아민 산화물 유사체를 포함한다.

또한 올리고머 및 상기 디아민의 중합체로부터 유도된 삼차 아민 산화물도 포함된다. 또한 유용한 아민 산화물은 중합체, 예컨대 폴리올레핀, 폴라아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌 등에 결합된 아민 산화물을 포함한다. 아민 산화물이 중합체에 결합될 때, 중합체 당 아민 화합물의 평균 수는 모든 중합체 사슬이 아민 산화물을 함유해야 할 필요가 있는 지에 따라 매우 다양하다. 상기 아민 산화물 모두는 선택적으로 1 이상의 -O-, -S-, -SO-, -CO<sub>2</sub>-, -CO- 또는 -CONE<sub>4</sub>- 잔기를 함유할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 중합성 삼차 아민 산화물의 각각의 삼차 아민 산화물은 C<sub>1</sub> 잔기를 함유한다.

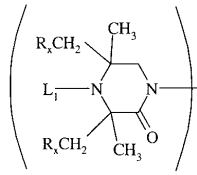
화학식 (31)의 E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> 및 E<sub>3</sub>기는 입체장애 아민을 함유하는 분자에 결합될 수 있다. 입체장애 아민은 당해 산업 분야에 공지되어 있으며, 본 발명의 아민 산화물은 임의의 방법으로 입체장애 아민에 결합되거나 입체장애 아민의 구조 부위에 결합될 수 있다. 유용한 입체장애 아민은 아민 산화물 공첨가제 화합물의 일부가 하기 화학식 (32) 및 (33)을 포함하는 것이다:

화학식 32





화학식 33



상기식에서,  $L_1$  및  $R_x$ 는 상술한 바와 같다. 또한 분자 당 1 이상의 입체장애 아민 및 1 이상의 포화된 아민 산화물을 함유하는 아민 산화물도 포함한다. 입체장애 아민은 상술한 바와 같은 폴리(삼차 아민 산화물)에 결합되거나 또는 중합성 기재에 결합될 수 있다.

목록 11 이하에 열거된 벤조푸라논을 제외한 공첨가제는 예컨대 안정화되는 물질의 전체 중량에 대하여 0.01 내지 10%의 농도로 추가된다.

더욱 바람직한 조성물은 성분 (a) 및 (b) 뿐만 아니라 추가의 첨가제, 특히 페놀성 산화방지제, 광 안정화제 또는 공정 안정화제를 포함한다.

특히 바람직한 첨가제는 페놀성 산화방지제 (리스트의 품목 1), 입체장애 아민 (리스트의 품목 2,6), 포스파이트 및 포스포나이트 (리스트의 품목 4) 및 리스트이 퍼옥시드-파괴 화합물 (품목 5)이다.

또한 특히 바람직한 추가 첨가제 (안정화제)는 예컨대 US-A-4,325,863호, US-A-4,338,244호 또는 US-A-5,175,312호에 기재된 바와 같은 벤조푸란-2-온이다.

특히 유용한 페놀성 산화방지제는 n-옥타데실 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 네오펜탄테트라일 테트라키스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 디-n-옥타데실 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 티오디에틸렌 비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 1,3,5-트리스(2,4,6-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 3,6-디옥사옥타메틸렌 비스(3-메틸-5-삼차부틸-4-히드록시히드록신나메이트), 2,6-디-삼차부틸-p-크레졸, 2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-삼차부틸페놀), 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-4-삼차부틸-3-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-삼차부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리스[2-(3,5-디삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일)에틸]이소시아누레이트, 3,5-디-(3,5-삼차부틸-4-히드록시벤질)메시톨, 헥사메틸렌 비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 1-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시아닐리노)-3,5-디(옥틸티오)-s-트리아진, N,N'-헥사메틸렌-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시히드로신나아미드), 칼슘 비스(에틸 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질-포스포네이트), 에틸렌 비스[3,3-디(3-삼차부틸-4-히드록시페닐)부티레이트], 옥틸 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질머프캅토아세테이트, 비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일)히드라지드 및 N,N'-비스[2-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일옥시)-에틸]-옥사미드로 이루어진 군으로부터 선택된다.

가장 바람직한 페놀성 산화방지제는 네오펜탄테트라일 테트라키스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트), n-옥타데실 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 1,3,5-트리-메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 2,6-디-삼차부틸-p-크레졸 또는 2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-삼차부틸페놀)이다.

특히 유용한 입체 장애 아민 화합물은 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일) 세바케이트, 디(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일) (3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)부틸말로네이트, 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자-스피로[4,5]데칸-2,4-디온, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)니트릴로트리아세테이트, 1,2-비스(2,2,6,6-테트라메틸-3-옥소피페라진-4-일)에탄, 2,2,4,4-테트라메틸-7-옥사-3,20-디아자-21-옥소디스피로[5.1.11.2]헤네이코산, 2,4-디클로로-6-삼차옥틸아미노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 중축합 생성물, 1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘과 숙신산의 중축합 생성물, 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)과 1,2-디브로모에탄의 중축합 생성물, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일) 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-

2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 중축합 생성물, N,N',N'',N'''-테트라키스[(4,6-비스(부틸-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)-아미노-s-트리아진-2-일)-1,10-디아미노-4,7-디아자데칸, 2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘)의 중축합 생성물, 혼합된 [2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -테트라메틸-3,9-(2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]-운데칸)디에틸]1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 혼합된 [1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -테트라메틸-3,9-(2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]-운데칸)디에틸]1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 옥타메틸렌 비스(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-카르복실레이트), 4,4'-에틸렌비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-3-온), N-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-n-도데실숙신이미드, N-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일-n-도데실숙신이미드, N-1-아세틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-n-도데실숙신이미드, 1-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4,5]데칸-2,4-디온, 디-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트, 디-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)숙시네이트, 1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시-피페리딘, 폴리-{[6-삼차옥틸아미노-s-트리아진-2,4-디일][2-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)이미노-헥사메틸렌-[4-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)이미노], 2,4,6-트리스[N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-n-부틸아미노]-s-트리아진,

2-(2-히드록시에틸아미노)-4,6-비스{N-[1-시클로헥실옥시]2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일}-부틸아미노-s-트리아진, 2,4-비스(디부틸아미노)s-트리아진-6-일로 말단처리된 N-{[2-(N-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진-4-일}-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-1,6-헥산디아민의 올리고머, N,N',N''-트리스{2,4-비스[N-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진-6-일}-3,3'-에틸렌디이미노디프로필아민, N,N',N''-트리스{2,4-비스[N-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진-6-일}-3,3'-에틸렌디이미노디프로필아민 및 N,N',N'',N'''-테트라키스{2,4-비스[N-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진-6-일}-3,3'-에틸렌디이미노디프로필아민; N,N',N''-트리스{2,4-비스[N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진-6-일}-3,3'-에틸렌디이미노디프로필아민, N,N',N''-트리스{2,4-비스[N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진-6-일}-3,3'-에틸렌디이미노디프로필아민, N,N',N''-트리스{2,4-비스[N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진-6-일}-3,3'-에틸렌디이미노디프로필아민, 2,4-비스(디부틸아미노)-s-트리아진-6-일로 말단처리된 N-{2-[1-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진-4-일}-N,N'-비스(1-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-1,6-헥산디아민의 올리고머 또는 2-모르폴리노-4,6-디클로로-s-트리아진과 N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)-1,6-헥산디아민의 축합 생성물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.

가장 바람직한 입체 장애 아민 화합물은 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 디(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일) (3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)부틸말로네이트, 1-(2-히드록시에틸)2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘과 숙신산의 중축합 생성물, 2,4-디클로로-6-삼차옥틸아미노-s-트리아진과 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 중축합 생성물, N,N',N'',N'''-테트라키스[(4,6-비스(부틸-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)아미노)-s-트리아진-2-일)-1,10-디아미노-4,7-디아자데칸, 디-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)세바케이트, 디-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 숙시네이트, 1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시-피페리딘, 폴리-{[6-삼차옥틸아미노-s-트리아진-2,4-디일][2-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)이미노-헥사메틸렌-[4-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)이미노] 또는 2,4,6-트리스[N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-n-부틸아미노]-s-트리아진이다.

본 발명의 조성물은 s-트리아진, 옥사닐리드, 히드록시벤조페논, 벤조에이트 및  $\alpha$ -시아노아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 다른 UV 흡수제를 추가로 함유할 수 있다.

특히, 본 발명의 조성물은 유효 안정화량의 1 이상의 다른 2-히드록시페닐-2H-벤조트리아졸; 다른 트리스-아릴-s-트리아진; 또는 입체 장애 아민 또는 그의 혼합물을 추가로 함유할 수 있다.

바람직하게는 2-히드록시페닐-2H-벤조트리아졸은 하기의 군으로부터 선택된다:

2-(2-히드록시-3,5-디-삼차아미페닐)-2H-벤조트리아졸;

2-[2-히드록시-3,5-디-( $\alpha,\alpha$ -디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸;

2-[2-히드록시-3-( $\alpha,\alpha$ -디메틸벤질)-5-삼차옥틸페닐]-2H-벤조트리아졸;

2-(2-히드록시-3-삼차부틸-5-[2-(오메가-히드록시-옥타(에틸렌옥시)카르보닐)에틸]페닐)-2H-벤조트리아졸; 및  
2-{2-히드록시-3-삼차부틸-5-[2-(옥틸옥시)카르보닐]에틸}페닐}-2H-벤조트리아졸.

또한 바람직하게는 2-히드록시페닐-2H-벤조트리아졸은 하기의 군으로부터 선택될 수 있다:

- (a) 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-3- $\alpha$ -큐밀-5-삼차옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸;
- (b) 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-5-삼차옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸;
- (c) 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸;
- (d) 2,2'-메틸렌-비스[6-(5-트리플루오로메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-삼차옥틸페놀];
- (e) 메틸렌-2-[4-삼차옥틸-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀]2'-[4-삼차옥틸-6-(5-트리플루오로메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)페놀];
- (f) 3-(5-트리플루오로메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신남산;
- (g) 메틸 3-(5-트리플루오로메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트;
- (h) 이소옥틸 3-(5-트리플루오로메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트;
- (i) 5-트리플루오로메틸-2-[2-히드록시-5-(3-히드록시프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸;
- (j) 5-트리플루오로메틸-2-[2-히드록시-5-(3-아크릴로일옥시프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸;
- (k) 5-트리플루오로메틸-2-[2-히드록시-5-(3-메틸아크릴로일옥시프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸;
- (l) 5-트리플루오로메틸-2-[2-히드록시-5-(3-아크릴아미노프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸;
- (m) 5-트리플루오로메틸-2-[2-히드록시-5-(3-메타크릴아미노프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸;
- (n) 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-3- $\alpha$ -큐밀-5-삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸;
- (o) 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-3- $\alpha$ -큐밀-5-노닐페닐)-2H-벤조트리아졸;
- (p) 5-트리플루오로메틸-2-[2-히드록시-3- $\alpha$ -큐밀-5-(2-히드록시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸;
- (q) 5-트리플루오로메틸-2-[2-히드록시-3- $\alpha$ -큐밀-5-(3-히드록시프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸;
- (r) 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차아밀페닐)-2H-벤조트리아졸;
- (s) 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸;
- (t) 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-3-도데실-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸;
- (u) 5-트리플루오로메틸-2-[2-히드록시-3-삼차부틸-5-(3-히드록시프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸;
- (v) 5-트리플루오로메틸-2-[2-히드록시-3-삼차부틸-5-(2-히드록시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸;
- (w) 5-트리플루오로메틸-2-[2-히드록시-5-(2-히드록시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸;

(x) 5-트리플루오로메틸-2-(2-히드록시-3,5-디- $\alpha$ -큐밀페닐)-2H-벤조트리아졸;

(y) 5-플루오로-2-(2-히드록시-3,5-디- $\alpha$ -큐밀페닐)-2H-벤조트리아졸;

(z) 5-부틸술폰-2-(2-히드록시-3,5-디- $\alpha$ -큐밀페닐)-2H-벤조트리아졸;

(aa) 5-부틸술폰-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸;

(bb) 5-부틸술폰-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸;

(cc) 5-페닐술폰-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸.

바람직하게는 다른 트리스-아릴-s-트리아진은 하기의 군으로부터 선택된다:

2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-s-트리아진;

2,4-디페닐-6-(2-히드록시-4-헥실옥시페닐)-s-트리아진;

2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6-[2-히드록시-4-(3-도-/트리-테실옥시-2-히드록시프로폭시)-페닐]-s-트리아진; 및

2-(2-히드록시에틸아미노)-4,6-비스[N-부틸-N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아미노]-s-트리아진.

본 발명에 따라 안정화될 수 있는 다른 물질은 기록 물질이다. 그러한 물질은 예컨대, 사진 재생 및 다른 복사 기술에 대한 연구 발표 (Research Disclosure) 1990, 31429 (474 내지 480페이지)에 기재된 것을 의미한다.

신규 기록 물질은 예컨대, 감압 (pressure-sensitive) 복사 계, 마이크로캡슐 복사기 계, 감열 (heat-sensitive) 복사기 계, 사진 물질 및 잉크젯 인쇄 등을 포함한다.

신규 사진 물질은 흑색 및 백색 또는 칼라 사진 물질일 수 있다; 칼라 사진 물질이 바람직하다. 칼라 사진 물질 및 신규 물질에 사용될 수 있는 성분의 구조에 대한 상세한 설명은 본 발명에 참고문헌으로 삽입되어 있는 US-A-5,538,840호, 컬럼 27, 25행 내지 컬럼 106, 16행에 기재되어 있다. 이러한 참고 문헌에서 신규 화합물의 용도는 UV 흡수제 또는 입체 장애 아민 안정화제이다. 더욱 중요한 성분, 특히 커플링 (coupler)는 US-5,578,437호에 기재되어 있다.

본 발명에 따라 광, 습기 및 산소에 대해 안정화될 수 있는 아크릴성 수지 래커 (lacquer)는 통상 아크릴성 수지 스토빙 래커 또는 예컨대 H. Kittel "Lehrbuch und Beschichtungen", Vol.1, Part 2, 735 및 742페이지 (Berlin 1972), H.

Wagner 및 H.F. Sarx에 의해 "Lackkunstharze" (1977) 229 내지 238페이지 및 S.Paul에 의해 "Surface Coatings: Science and Technology" (1985)에 기재된 아크릴성/멜라민 계를 포함한 열고정 수지이다.

광 및 습기의 작용에 대해 안정화될 수 있는 폴리에스테르 래커는 H. Wagner 및 H.F. Sarx.에 의해 op. cit., 86 내지 99페이지에 기재된 통상의 스토빙 래커이다.

본 발명에 따라 광 및 습기의 작용에 대해 안정화될 수 있는 알키드 수지 래커는 특히 자동차 도료용 (자동차 마무리 래커)에 사용되는 통상의 스토빙 래커 예컨대, 알키드/멜라민 수지 및 알키드/아크릴/멜라민 수지를 기초로 하는 래커이다 [H. Wagner 및 H.F. Sarx에 의해 "Lackkunstharze" (1977) 99 내지 123페이지 참조]. 다른 가교제는 글루코루릴 수지, 블로킹 또는 블로킹 되지 않은 이소시아네이트 또는 에폭시 수지를 포함한다. 안정화될 수 있는 다른 래커는 카르바메이트 및 실옥산과 같은 가교성 기능을 갖는 것을 포함한다.

본 발명에 따라 안정화된 래커는 금속 마무리 도료 및 고형 색조 마우리, 특히 수정 마무리하는 경우 뿐만 아니라 각종 코일 도료 용도에 모두 적당하다. 본 발명에 따라 안정화된 래커는 두 가지 방법, 즉 단일 도포방법 또는 이중 도포 방법에 의해 통상의 방법으로 도포되는 것이 바람직하다. 후자의 방법은 안료-함유 하도가 먼저 도포되고 이어서, 그 위에 투명한 래커 도료를 칠한다.

본 발명의 주요 중요점이 산촉매화 베이킹된 마무리 도료 (baked finishes)에 관한 것이지만, 본 발명의 화합물은 실리콘, 이소시아네이트 또는 이소시아누레이트에 의해 경우에 따라 개질될 수 있는 에폭시, 에폭시-폴리에스테르, 비닐, 알키드, 아크릴 및 폴리에스테르 수지와 같은 무 산촉매의 열고정 수지에도 사용할 수 있음을 알아야 한다. 상기 에폭시 및 에폭시-폴리에스테르 수지는 통상의 가교제 예컨대, 산, 산 무수물, 아민 등에 의해 교차결합될 수 있다. 따라서 에폭시드는 각종 아크릴 또는 주쇄 구조 상에 반응성 기에 존재에 의해 개질된 폴리에스테르 수지 계용 가교제로서 사용될 수 있다.

본 발명의 안정화제 함량은 무-용매의 결합제를 기준으로 0.1 내지 5중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2중량%로 사용된다. 이 결합체는 통상의 유기 용매 또는 물에서 용해되거나 분산될 수 있고, 또는 용매가 존재하지 않을 수 있다.

이중 도포 방법에 사용될 때, 본 발명의 화합물은 투명한 도료 또는 투명한 도료와 착색된 하도 모두에 혼입될 수 있다.

광 안정성을 최대화 하기 위해, 기타 다른 통상의 광 안정화제를 동시에 사용할 수도 있다. 예컨대, 벤조페논, 벤조트리아졸, 아크릴산 유도체, 옥사닐리드, 아릴-s-트리아진 또는 금속 함유 형태 (예컨대, 유기 니켈 화합물) 등의 UV 흡수제이다. 이중 도료계에서, 이러한 추가의 광 안정화제는 투명한 도료 및/또는 착색된 하도에 부가될 수 있다.

그러한 안정화제 배합물이 사용될 때, 광 안정화제의 총량은 필름 형성 수지에 대해 0.2 내지 20중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%이다.

수용성, 수산화성 또는 수분산성 도료의 경우, 수지 내에 존재하는 산기의 암모늄염이 형성된다. 분말 도료 조성물은 글리시딜 메타크릴레이트와 알코올 성분을 반응시켜 제조될 수 있다.

또한 본 발명의 화합물은 OH 잔기의 존재로 인하여 우수한 상용성 및 수성 환경과 관련된 특성을 제공할 수 있는 수용성 잉크 및 관련된 극성 유용물과 함께 사용될 때, 특히 유용하다.

또한 본 발명의 화합물은 본 발명에 참고문헌으로 삽입되어 있는 미국 특허 제5,112,890호에 개시되어 있는 산촉매화된 열고정 수지에 유용하다.

이러한 수지는 베이킹된 에나멜 또는 스토빙 래커에 사용된다. 입체 장애 아민 광 안정화제는 산소 및 광에 의해 유해 효과로부터 중합체를 포함한 유기 기재 무리를 안정화시키는 데 효과적이라고 알려져 있다. 그러한 입체 장애 아민 광 안정화제는 고온 가교성 알키드 또는 아크릴 금속성 스토빙 래커의 안정화 (미국 특허 제4,426,472호 참조) 및 고온 가교성 아크릴 폴리에스테르 또는 알킬 수지를 기초로 한 산 촉매화된 스토빙 래커의 안정화 (미국 특허 제4,344,876호 및 제4,426,471호 참조)에 사용되어 왔다. 그러나 이러한 특허의 입체 장애 아민 광안정화제는 모두 입체 장애 아민의 N-원자 상에 직접 치환된 O- 치환된 히드록실기를 갖는 구조는 갖지 않는다. 본 발명의 화합물은 그러한 치환기를 갖고 있으며, 부가적으로 본 발명의 작용 실시예 114와 같은 미국 특허 제5,112,890호에 기재된 NOR 화합물 보다 훨씬 염기성이 덜하다.

공업적 용도에서, 가교결합할 수 있는 아크릴, 폴리에스테르, 우레탄 또는 알키드 수지를 기초로 한 높은 고형분 함량을 갖는 에나멜은 추가의 산 촉매로 경화될 수 있다. 염기성 질소 기를 함유하는 광 안정화제는 일반적으로 본 발명의 만족도보다 낮다. 산촉매와 광안정화제 사이의 염의 생성은 비상용성 또는 비가용성을 초래하며, 염의 석출 및 경화 수준의 감소와 광방어 작용의 감소 및 내습성 감소를 초래한다.

산촉매화된 열고정 에나멜은 최종 도포에 적합하게 작용을 하도록 안정화되어야 한다. 사용된 안정화제는 입체 장애 아민, 바람직하게는 경화시 수반되는 방해로 산 촉매와 염기성 아민의 침전을 방지하기 위해 불활성 블로킹기에 의해 N-원자 상에서 치환된 것이며, 경우에 따라 상술한 바와 같은 UV 흡수제와 배합된다.

안정화제는 경화된 에나멜에 우수한 내구성 유지 (20°광택, 이미지의 구별, 균열 또는 초킹에 의해 측정된 바와 같이)를 제공해야 하며; 안정화제는 경도, 고착력, 내용매성 및 내습성을 측정할 때 경화 (121°C에서 자동차 마무리칠에 대한 보통 베이킹; 및 82°C에서 느린 베이킹 회복)를 지연시켜서는 안되고; 에나멜은 경화되자마자 황변해서도 안되며 또한 광노출시 칼라 변화가 최소로 되어야 하고; 안정화제는 도료 도포에 보통 사용되는 유기 용매, 예컨대 메틸 아밀 케톤, 크실렌, n-헥실 아세테이트, 알코올 등에 가용성이어야 한다.

N- 원자 상에 O-치환된 잔기에 의해 유리 히드록실기를 함유하는 본 발명의 입체 장애 아민 광 안정화제는 이러한 각각의 요건을 만족하며, 단독으로 또는 UV 흡수제와 배합되어 경화된 산촉매화 열고정 에나멜에 뛰어난 광 안정화 효과를 제공한다.

또한 본 발명은 대기 조건하에서 전체적으로 경화될 수 있는 수지계에 관한 것이다. 예컨대 응용가능한 수지는 S.Paul에 의해 "Surface Coatings: Science and Technology" (1985), 70 내지 310페이지에 기재된 바와 같은 알키드, 아크릴, 폴리에스테르 및 에폭시드 수지를 포함한다. 각종 아크릴 및 개질된 아크릴 수지가 H. Kittel에 의해 "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Vol.1, Part 2, 735 및 742페이지 (Berlin 1972), H. Wagner 및 H.F. Sarx에 의해 "Lackkunstharze" (1977) 229 내지 238페이지에 기재되어 있다. 광 및 습기의 작용에 대하여 안정화될 수 있는 전형적인 가교성 폴리에스테르 수지는 예컨대 H. Wagner 및 H. F. Sarx,에 의해 op. cit., 86 내지 99페이지에 기재되어 있다. 안정화될 수 있는 비개질된 알키드 수지 및 개질된 알키드 수지는 판매용, 보수용 및 자동차용 재마감 도료에 사용될 수 있는 통상의 수지이다. 예컨대 그러한 도료는 이소시아네이트 또는 에폭시 수지에 의해 선택적으로 교차결합된 알키드 수지, 알키드/아크릴 수지 및 알키드/실리콘 수지 (H. Wagner 및 H. F. Sarx, op. cit., 99 내지 123페이지 참조)이다.

각종 아크릴 래커 도료 조성물이 미국 특허 제4,162,249호에 기재되어 있다. 폴리이소시아네이트 첨가제를 갖는 기타 아크릴/알키드 수지는 미국 특허 제4,471,083호에 기재되어 있고; 또 부속 아미노 에스테르기 또는 글리시딜기를 함유하는 아크릴 수지는 미국 특허 제4,525,521호에 기재되어 있다.

본 발명의 화합물에 의해 안정화된 대기 경화된 도료는 금속 마무리 도료 및 고체 색조 마무리칠, 특히 재수성 마무리의 경우 모두 적당하다. 본 발명의 화합물에 의해 안정화된 래커는 두 가지 방법, 즉 단일 도포 방법 또는 이중 도포 방법에 의해 통상의 방법으로 도포 되는 것이 바람직하다. 후자 방법은 안료 함유 하도가 먼저 도포되고, 그 위에 투명한 래커의 도료를 칠한다. 이중 도포 마무리칠로 사용될 때, 본 발명의 입체 장애 아민 화합물은 투명 도료 또는 투명 도료 및 착색된 하도 모두에 혼입될 수 있다.

또한 본 발명은 폴리카르보네이트 상을 도포하는 것에 유용한 내마모성 도료 조성물에 관한 것이다. 미국 특허 제 5,214,085호에 기재된 바와 같은 도료는 실릴 아크릴레이트, 수성 콜로이드성 실리카, 광개시제 및 선택적으로 다관능성 아크릴레이트 뿐만 아니라 UV 흡수제를 포함한다. 그러한 도료는 장시간 옥외 노출 후 태양 광선, 습기, 열 주기 황변, 박층화 및 마이크로크랙의 생성 및 투명성 감소에 대한 내성을 제공한다.

관련된 입체 장애 아민 안정화제는 독립적으로 사용되거나 UV 흡수제와 배합되어 대기 경화 도료계의 효능 특성을 제공한다. 그러한 개선점에도 불구하고, 대기 경화계의 광산화 및 광분해를 방지해야?? 필요성이 여전히 존재하기 때문에 도료의 물리적 완전성을 유지함으로써 효과를 높일 수 있다. 그러한 효과는 도료의 메짐성, 균열, 부식, 침식, 광택 감소, 초킹 및 황변을 방지함으로써 증명될 수 있다.

상술한 개선점은 입체 장애 아민의 N-원자를 -OR 잔기로 치환하고, 일부가 참고 문헌으로 삽입되어 있는 미국 특허 제 5,124,378호에 기재된 바와 같이 그러한 유도체를 대기 경화 도료계에 이용함으로써 성취될 수 있다. 본 발명의 화합물은 미국 특허 제5,124,378호의 화합물 보다 덜 염기성이며, 특히 이러한 작업에 매우 적당하다. 특히, 도료의 물리적 완전성이 광택 감소 및 황변 저하로 고수준으로 유지된다. 따라서 본 발명은 R 잔기가 히드록실기, 선택적으로 추가의 안정화제와 함께 치환되어 알키드 수지; 열고정 아크릴 수지; 아크릴 알키드; 아크릴 알키드 또는 실리콘에 의해 선택적으로 개질된 폴리에스테르 수지, 이소시아네이트, 이소시아누레이트, 케티민 또는 옥사졸리딘; 카르복시산, 무수물, 폴리아민 또는 머르캡탄으로 교차결합된 에폭시드 수지; 또 주쇄에서 반응성 기로 개질되고 또 에폭시드로 가교된 아크릴 및 폴리에스테르 수지계를 기초로 한 대기 경화 도료에 대한 광, 습기 및 산소의 유해 효과를 안정화시키는 NOR 화합물의 용도에 관한 것이다.

또한 본 발명은 다양한 상도가 도포될 수 있는 금속 기재판 상에 도포된 증착 코팅에 관한 것이다. 증착 코팅에 본 발명의 화합물이 혼입됨으로써 상기 증착 코팅에 박리내성을 제공한다. 상기 E-코팅에서 주요한 수지는 아크릴 또는 에폭시 수지이다. 이러한 E-코팅은 유럽 특허 출원 EP 0 576 943 A1에 기재되어 있다.

또한 본 발명은 불포화 아크릴성 수지, 폴리우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 불포화 폴리에스테르/스티렌 수지 및 실릴 아크릴레이트를 이용한 UV-경화된 도료 계도 포함한다.

#### 분말 도료

또한 본 발명은 내광분해성을 필요로 하는 분말 도료 제제물도 포함한다. 적용가능한 수지계는 글리시딜 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트-관능성 아크릴 또는 아크릴 하이브리드, 이산과 교차결합된 것 또는 무수물; 산 또는 무수물 관능성 아크릴 또는 TGIC와 교차결합된 폴리에스테르 수지; 히드록실 관능성 아크릴 또는 이소시아네이트와 교차결합된 폴리에스테르 수지를 포함한다. 안정화된 코팅은 기재상에 도포된 단일 층이거나 수성 또는 용매성 하도 상에 도포된 투명 코팅일 수 있다.

또한 안정화된 코팅은 상기 화합물 중 하나로 이루어진 UV 흡수제를 포함할 수 있다.

#### 방사선-경화계

또한 본 발명은 방사선 경화 도료계도 포함한다. 이러한 계는 하기의 물질로 구성되어 있다:

- a. 에틸렌성 불포화 중합성 화합물;
- b. 1 이상의 광개시제; 및
- c. 1 이상의 본 발명의 안정화 화합물.

또한 도료 조성물은 상기 하나의 군으로 나타낸 UV 흡수 안정화제를 포함할 수 있다.

또한 불투명도나 심미적 특성을 제공하도록 하는 안료 또는 다른 염료를 포함할 수 있다.

에틸렌성 불포화 중합성 화합물은 1 이상의 올레핀 이중 결합을 함유할 수 있다. 이것은 저분자량 (단량체) 또는 고분자량 (올리고머) 화합물일 수 있다.

하나의 이중 결합을 함유하는 단량체의 전형적인 예는 알킬 또는 히드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에컨대, 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 및 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트 및 메틸 및 에틸 메타크릴레이트이다. 이러한 단량체의 추가 예는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메타)아크릴아미드, 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르, 이소부틸 비닐 에테르와 같은 비닐 에테르, 스티렌, 알킬스티렌, 할로스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드이다.

1 이상의 이중 결합을 함유하는 단량체의 예는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디비닐 에테르, 비닐 아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 디비닐 숙시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴 이소시아누레이트 또는 트리스(2-아크릴로일에틸)이소시아누레이트이다. 고분자량 (올리고머) 폴리불포화 화합물의 예는 아크릴화 에폭시 수지, 아크릴화 폴리에테르, 아크릴화 폴리우레탄 및 아크릴화 폴리에스테르이다. 불포화 올리고머의 추가 예는 보통 말레산, 프탈산 및 1 이상의 디올로부터 제조되고, 약 500 이상의 분자량을 갖는 불포화 폴리에스테르 수지이다. 또한 이런 형태의 불포화 올리고머는 프리폴리머로서 알려져 있다.

불포화 화합물의 전형적인 예는 에틸렌성 불포화 카르복시산과 폴리올 또는 폴리에폭시드의 에스테르 및 사슬이나 가지쇄에 에틸렌성 불포화기를 함유하는 중합체, 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 그의 공중합체, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, 가지쇄에 (메타)아크릴기를 함유하는 중합체 및 공중합체 뿐만 아니라 그러한 중합체의 1 이상의 혼합물이다.

불포화 카르복시산의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산, 리놀레산 또는 올레산과 같은 불포화 지방산이다. 아크릴 및 메타크릴산이 바람직하다.

적당한 폴리올은 방향족, 바람직하게는 지방족 및 시클로지방족 폴리올이다. 방향족 폴리올은 전형적으로 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 뿐만 아니라 노볼락 및 크레졸이다. 폴리에폭시드는 상기 폴리올, 바람직하게는 방향족 폴리올 및 에피클로로히드린을 기초로 한 것을 포함한다. 또한 적당한 폴리올은 중합체 사슬 또는 가지쇄에 히드록실기를 함유하는 중합체 및 공중합체, 에컨대 폴리비닐 알코올 및 그의 공중합체 또는 히드록시알킬 폴리메타크릴레이트 또는 그의 공중합체이다. 다른 적당한 폴리올은 히드록실 말단기를 갖는 올리고에스테르이다.

지방족 및 시클로지방족 폴리올의 예는 바람직하게는 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-, 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 바람직하게는 200 내지 1500의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-시클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로헥산디올, 1,4-디히드록시메틸시클로헥산, 글리세롤, 트리스( $\beta$ -히드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이다.

폴리올은 단독으로 또는 다른 불포화 카르복시산과 부분적으로 또는 완전하게 에스테르화될 수 있으며, 이 경우 부분 에스테르의 자유 히드록실기는 예컨대, 다른 카르복시산과 에테르화되거나 에스테르화 개질될 수 있다.

에스테르의 예는 하기와 같다: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨, 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨-개질된 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 펜타크릴레이트, 소르비톨 헥사크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디- 및 트리아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디아크릴레이트, 200 내지 1500의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트 또는 그의 혼합물이다. 다관능성 단량체 및 올리고머는 예컨대 UCB Chemical, Smyrna, Georgia, 및 Sartomer, Exton, Pennsylvania에서 구입 가능하다.

또한 적당한 에틸렌성 불포화 중합성 화합물은 바람직하게는 2 내지 6, 더욱 바람직하게는 2 내지 4의 아미노기를 함유하는 방향족, 시클로지방족 및 지방족 폴리아민의 동일하거나 상이한 카르복시산의 아마이드이다. 그러한 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노시클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 비스( $\beta$ -아미노에틸)에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 비스( $\beta$ -아미노에톡시)에탄 또는 비스( $\beta$ -아미노프로폭시)에탄이다. 다른 적당한 폴리아민은 가지쇄에 부가적인 아미노기를 함유하는 중합체 및 공중합체와 아미노 말단기를 함유하는 올리고아מיד이다.

그러한 불포화 아마이드의 예는 하기와 같다; 메틸렌비스아크릴아מיד, 1,6-헥사메틸렌비스아크릴아מיד, 디에틸렌트리아민트리메타크릴아מיד, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄,  $\beta$ -메타크릴아미도에틸메타크릴레이트, N-[( $\beta$ -히드록시에톡시)에틸]아크릴아מיד이다.

적당한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는 전형적으로 말레산 및 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산은 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산 또는 클로로말레산과 같은 다른 디카르복시산에 의해 부분적으로 대체될 수 있다. 폴리에스테르의 반응성을 조절하고 또, 교차결합 밀도에 영향을 주어 생성물을 특성을 조절하기 위해 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 숙신산 또는 아디프산과 같은 포화 디카르복시산의 양과 다른 불포화 디카르복시산을 사용할 수 있다. 불포화 폴리에스테르는 스티렌과 같은 에틸렌성 불포화 공단량체와 함께 사용될 수 있다. 또한 폴리에스테르 및 폴리아미드는 디카르복시산 및 에틸렌성 불포화 디올 또는 디아민, 특히 전형적으로 6 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 긴 사슬을 갖는 것으로부터 유도될 수 있다. 전형적으로 폴리우레탄은 포화 또는 불포화 디이소시아네이트 및 불포화 및 포화 디올로부터 유도된 것이다.

적당한 폴리에스테르 아크릴레이트 또는 아크릴화 폴리에스테르는 올리고머, 전형적으로 에폭시드, 우레탄, 폴리에테르 또는 폴리에스테르를 히드록시에틸 아크릴레이트 또는 히드록시프로필 아크릴레이트와 같은 아크릴레이트와 반응시켜 얻는다.

폴리부타디엔 및 폴리이소프렌과 그의 공중합체는 공지되어 있다. 적당한 공단량체는 에틸렌, 프로펜, 부텐, 헥센, (메타)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 또는 비닐 클로라이드와 같은 올레핀을 포함한다. 또한 가지쇄에 (메타)아크릴레이



트를 함유하는 중합체도 공지되어 있다. 이것은 전형적으로 노불락을 기초로 한 에폭시 수지와 (메타)아크릴산의 반응 생성물, (메타)아크릴산으로 에스테르화된 폴리비닐 알코올 또는 그의 히드록실알킬 유도체의 호모- 또는 공중합체, 히드록시알킬(메타)아크릴레이트로 에스테르화된 (메타)아크릴레이트의 호모- 및 공중합체이다.

바람직한 단량체는 전형적으로, 알킬- 또는 히드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 스티렌, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트 또는 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 바람직하게는 아크릴레이트, 스티렌, 헥사메틸렌 글리콜 또는 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판 또는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트이다.

특히 바람직한 (올리고머) 폴리불포화 화합물은 폴리에스테르 아크릴레이트 또는 말레산, 푸마르산, 프탈산 및 1 이상의 디올로부터 제조되고, 전형적으로 약 500 내지 3000의 분자량을 갖는 불포화 폴리에스테르 수지이다.

바람직한 불포화 카르복시산은 아크릴산 및 메타크릴산이다.

광중합성 화합물은 그 자신 또는 임의의 바람직한 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 폴리올(메타)아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

또한 불포화 광중합성 화합물에 결합제가 부가될 수 있다. 결합제의 부가하면 광중합성 화합물이 액체 또는 점도성 물질일 때 특히 유용하다. 결합제의 함량은 전체 조성물을 기준으로 5 내지 95중량%, 바람직하게는 10 내지 90중량%, 가장 바람직하게는 40 내지 90중량%이다. 결합제의 선택은 사용 분야 및 목적하는 특성, 예컨대 수성 및 유기 용매 계에서 개발되는 조성물의 능력, 기재에 대한 고착력 및 산소 감응성에 의존한다.

적당한 결합체는 전형적으로 약 5,000 내지 2,000,000, 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000의 분자량을 갖는 중합체이다. 그의 예는 하기와 같다: 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 호모- 및 공중합체, 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타크릴레이트산, 폴리(알킬메타크릴레이트), 폴리(알킬아크릴레이트)의 공중합체; 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세토부티레이트, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 에스테르 및 에테르; 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 포르말, 환형 고무, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라히드로푸란과 같은 폴리에테르; 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드의 공중합체, 비닐리덴 클로라이드와 아크릴로니트릴의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌아디프아미드)와 같은 중합체, 폴리(에틸렌 글리콜 테테프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 숙시네이트)와 같은 폴리에스테르이다.

또한 불포화 화합물은 비-광중합성 필름 형성 성분과 부가 혼합되어 사용될 수 있다. 이러한 성분은 물리적 건조 중합체 또는 유기 용매 내의 용액 예컨대, 니트로셀룰로오스나 셀룰로오스 아세토부티레이트이다. 광중합성 불포화 단량체는 자유 라디칼-양이온 경화성 배합물과 같은 자유 라디칼-이온 경화성 배합물의 성분일 수 있다. 또한 분말 코팅, 적층, 특정 접착제 및 입체 조형 도료와 같은 열- 및 광-유도 경화 주기를 거치는 계도 중요하다.

부가적으로 추가의 불포화 단량체를 함유하는 프리폴리머와 폴리불포화 단량체의 혼합물은 종종 페인트 계에 사용된다. 이 경우에 프리폴리머는 1차적으로 페인트 필름의 특성을 결정하며, 당업자는 그것을 변형시킴으로써 경화 필름의 특성에 영향을 끼칠 수 있다. 폴리불포화 단량체는 페인트 필름이 불용성이 되도록 하는 가교제로서 작용한다. 모노-불포화 단량체는 용매를 사용하지 않고 점도를 저하시키는 반응성 희석제로서 작용한다. 또한 경화 속도, 교차 결합 밀도 및 표면 특성과 같은 경화 조성물의 특성은 단량체의 선택에 의존한다.

불포화 폴리에스테르 수지는 보통 모노-불포화 단량체, 바람직하게는 스티렌과 함께 2-성분 계에 사용된다.

2원 전자-풍부/전자-희박 단량체계는 종종 진한 착색 도료에 사용된다. 예컨대, 비닐 에테르/불포화 폴리에스테르계는 분말 도료에 사용되고 스티렌/불포화 폴리에스테르계는 젤 도료에 사용된다.

바람직한 방법은 에틸렌성 불포화 중합성 화합물이 (i) 1 이상의 올리고머성 화합물 및 (ii) 1 이상의 단량체의 혼합물인 것이다.

유용한 방법은 에틸렌성 불포화 중합성 화합물이 (i) 특히 말레산, 푸마르산 및/또는 프탈산과 1 이상의 디올로부터 제조되고, 500 내지 3,000의 분자량을 갖는 불포화 폴리에스테르, (ii) 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 스티렌 또는 그의 배합물의 혼합물인 것이다.

또한 중요한 방법은 에틸렌성 불포화 중합성 화합물이 (i) 불포화 폴리에스테르 및 (ii) 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 그의 배합물의 혼합물인 것이다.

다른 유용한 방법은 에틸렌성 불포화 중합성 화합물이 (i) 불포화 폴리에스테르 아크릴레이트 및 (ii) 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 그의 배합물의 혼합물인 것이다.

#### 화합물의 합성

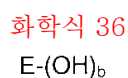
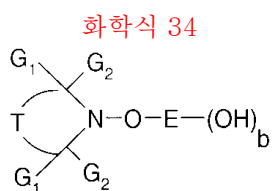
본 발명의 화합물은 트리부틸주석 하이드라이드 및 할로젠 치환된 알코올을 반응시켜 니트로실 화합물에 의해 포획된 탄소 중심 라디칼을 생성하여 제조될 수 있다.

또한 본 발명의 화합물은 알코올 존재하에 퍼에스테르 또는 디알킬 퍼옥시드를 광화학 또는 열 분해시켜 제조한 탄소 중심 라디칼과 N-옥실 입체 장애 아민 화합물을 커플링시켜 제조될 수 있다. 상술한 브릿지 화합물은 두 개의 니트로실 라디칼과 동일한 용매 분자와 커플링할 때, 특히 용매의 양이 감소할 때 형성될 수 있다.

본 발명의 화합물을 제조하기 위한 바람직한 방법은  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  또는  $\text{Cu}^+$ 와 같은 금속 이온의 수성 또는 알코올 용액과 삼차부틸 히드로퍼옥시드 또는 과산화수소와 같은 퍼옥시드를 20 내지 80°C 온도에서 알코올 용매 존재 하에 혼합하여 생성된 탄소 중심 라디칼과 N-옥실 입체 장애 아민을 반응시키는 것이다. 특히 염화 제일철, 염화 제이철 또는 황산 제일철, 특히 염화 제일철 또는 염화 제이철 및 과산화수소의 배합물이 효과적이다. 반응 초기 단계에서 알코올에 물을 부가하여 금속염의 용해성을 높이거나 또는 반응 온도에서 고화되는 알코올을 용해시킨다. 2,2'-디피리딜, 2,2':6',2"-삼차피리딜과 같은 리간드를 반응 혼합물에 부가할 수 있다. 두 가지 니트로실 라디칼은 때때로 동일한 용매 분자와 커플링하여 상기에서 기술한 다리결합된 화합물을 형성한다. 브릿지 화합물의 형성은 용매의 양을 감소시키면 더욱 유리하다.

본 발명의 히드록시-치환된 N-알콕시 화합물의 일부는 단일 관능성 또는 이 관능성 에스테르, 산 또는 산 클로라이드나 이소시아네이트와 반응하여 중합성 에스테르 또는 우레탄 유도체를 형성할 수 있다.

따라서, 본 발명의 다른 목적은 퍼옥시드 또는 유기 히드로퍼옥시드 및 촉매량의 금속 염이나 금속 리간드 착물 존재 하에 하기 화학식 (35)의 N-옥실 입체 장애 아민을 하기 화학식 (36)의 알코올과 반응시키는 것을 포함하는 하기 화학식 (34)의 N-(히드록시알콕시) 치환된 입체 장애 아민의 합성 방법이다:



상기식에서,

$\text{G}_1$  및  $\text{G}_2$ 는 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬이거나 또는  $\text{G}_1$  및  $\text{G}_2$ 는 합쳐져서 펜타메틸렌이고;

T는 입체 장애 아민 질소 원자 및  $G_1$  및  $G_2$ 에 의해 치환된 두 개의 4차 탄소 원자를 함유하는 5- 또는 6-원 고리를 완성하기 위해 필요한 이가 유기 라디칼이며;

E는 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는  $a(b+1)$ 개의 알킬렌 라디칼, 3 내지 19개의 탄소 원자를 갖는 알케닐렌 라디칼, 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬렌 라디칼, 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 시클로알케닐렌 라디칼이거나 페닐에 의해서 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 1 또는 2개의 알킬에 의해 치환된 페닐에 의해서 치환된 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼이고; 또

b는 1, 2 또는 3이며; 단 b는 E에서 포화된 탄소 원자를 수를 넘을 수 없고, b가 2 또는 3일 때, 각각의 히드록실기는 E에서 다른 탄소 원자에 결합된다.

화학식 (35)의 N-옥실 화합물은 상응하는 N-H 입체 장애 아민 화합물을 E.G. Rozantsev등에 의해 Synthesis, 1971, 192에 기재된 바와 같이 과산화수소 및 나트륨 텅스텐산염과 반응시키거나; 미국 특허 제4,691,015호에 기재된 바와 같이 삼차부틸 히드로퍼옥시드 및 몰리브덴 (VI)과 반응시켜 제조될 수 있다.

더욱 특별하게는 본 발명의 방법은 화학식 (35)의 N-옥실 화합물 1몰 당 5 내지 100몰의 화학식 (36)의 알코올, 1 내지 15몰의 과산화수소 또는 유기 히드로퍼옥시드 및 0.001 내지 0.5몰의 금속염 또는 금속-리간드 착물의 혼합물의 반응을 포함한다. 이 반응은 20 내지 100℃의 범위의 온도에서 실시되는 것이 바람직하다.

알코올은 반응물로서 또 반응용 용매로서 두 가지 기능을 제공할 수 있다. 알코올이 본 발명의 방법에서 반응되는 탄소-수소 결합과 동일하지 않은 탄소-수소 결합을 함유하면 생성물 혼합물이 형성된다. 예컨대, 삼차아밀 알코올이 3 가지 구별된 반응 생성물을 제공하는 반면에, 삼차부틸 알코올은 단지 1개이 생성물을 제공할 수 있다. 알코올이 반응 온도에서 고체이거나 금속염 또는 금속-리간드 착물이 알코올에서 비가용성이면 공용매를 사용할 수 있다. 전형적인 공용매는 물, 메탄올 및 에틸렌 글리콜이다.

본 발명의 방법은 퍼옥시드를 기준으로 주로 주기율표 IVA, VA, VIIA, VIIIA 또는 IB족으로부터 선택된 금속 (전이 금속, 이러한 족 중에서 원자량이 가장 적은 금속 Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)을 갖는 적은 화학양론적 양의 전이 금속 염 또는 금속-리간드 착물을 사용한다. 철 (II), 철 (III), 구리 (I) 및 구리 (II)가 가장 효과적인 촉매이다. 금속은 금속 염화물 또는 황산염과 같은 단일염 형태, 아세트산과 같은 유기산의 금속염 또는 나트륨 메타바나테이트 같은 주기율표 IA 또는 IIA 족으로부터의 양이온을 함유할 수 있는 금속 산화물 형태일 수 있다. 또한 금속은 2,2-디피리딜, 에틸렌디아민테트라아세트산 또는 그의 이나트륨염, 트리페닐포스핀 옥시드 또는 아세틸아세톤의 음이온과 같은 리간드와 착물화될 수 있다. 이러한 금속 리간드 착물은 상업적 품목이거나 또는 금속염과 리간드를 혼합하여 형성될 수 있다. 리간드의 함량은 산화 상태를 기준으로 금속을 완전히 착물화하는 데 필요한 양보다 적다. 금속염 또는 금속 리간드 착물은 실리카겔과 같은 고체 지지체에 고정되어 회수되거나 재사용될 수 있다.

무기산 또는 술폰산은 니트록실 잔기 1몰 당 1 몰 이하의 양으로 반응 혼합물에 추가될 수 있다.

본 발명의 방법은 대기 하에서 또는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 대기 하에서 실시될 수 있다.

본 발명의 변형예가 몇 가지 있다. 제 1 변형예는 과산화수소 수용액 또는 유기 히드로퍼옥시드 용액을 N-옥실 입체 장애 아민, 알코올 및 공용매 (만약 사용된다면) 및 산 (만약 사용된다면)의 혼합물 및 반응을 위한 바람직한 온도로 도입된 금속염 또는 금속-리간드 착물에 추가하는 것을 포함한다. 적당한 반응 온도는 퍼옥시드 부가 속도를 조절하거나 및/또는 중탕을 가열 또는 냉각시키는 것에 의해 유지될 수 있다. 퍼옥시드를 부가한 후, 반응 혼합물을 화학식 (35)의 출발 N-옥실 화합물이 사라지거나 또는 더 이상 화학식 (36)의 화합물로 변환되지 않을 때까지 교반한다. 이 반응은 얇은막 크로마토그래피, 기체 크로마토그래피 또는 액체 크로마토그래피에 의해 가장 잘 측정된다. 금속염 또는 금속-리간드 착물의 추가 부가 부분은 반응이 진행중일 때 추가될 수 있다. 초기 퍼옥시드 분량을 반응 혼합물에 부가한 후, 그 이상의 퍼옥시드를 적가하여 반응을 완결시킨다.

본 발명의 방법의 제 2 변형예는 퍼옥시드 및 니트록실 화합물 각각의 용액을 알코올, 공용매 (만약 사용된다면), 산 (만약 사용된다면)의 혼합물 및 금속염 또는 금속-리간드 착물에 동시에 추가하는 것이다. 니트록실 화합물은 물 또는 반응에 사용되는 알코올 용매에 용해될 수 있다. 니트록실 화합물의 일부는 출발 퍼옥시드 부가 전에 반응 혼합물에 도입될 수 있으며, 니트록실 화합물은 모두 퍼옥시드 부가를 완료하기 전에 부가되어야 한다.

본 발명의 다른 변형에는 퍼옥시드 및 금속염이나 금속-리간드 착물의 수성 또는 알코올 용액의 각각의 용액을 니트록실 화합물, 알코올, 공용매 (만약 사용된다면) 및 산 (만약 사용된다면)의 혼합물에 동시에 부가하는 것을 포함한다. 금속의 일부는 출발 퍼옥시드 부가 전에 반응 혼합물에 도입될 수 있다.

본 발명의 또 다른 변형에는 각각의 퍼옥시드 용액, 니트록실 화합물의 수성 또는 알코올 용액 및 금속염 또는 금속-리간드 착물의 수성 또는 알코올 용액을 알코올, 공용매 (만약 사용된다면) 및 산 (만약 사용된다면)에 동시에 부가하는 것이다. 니트록실 화합물 및/또는 금속염이나 금속-리간드 착물의 일부는 출발 퍼옥시드 부가 전에 반응 혼합물에 도입될 수 있다. 니트록실 화합물은 모두 퍼옥시드 부가를 완료하기 전에 부가되어야 한다.

만약 산이 반응에 사용되면, 산은 반응 초기에서 한번에 부가될 수 있으며, 또는 산의 일부는 반응 초기에 일부 부가되고 나머지는 반응이 진행되는 동안에 부가될 수 있고; 또는 산 모두를 반응이 진행되는 동안에 부가할 수 있다. 산의 일부 또는 모두는 금속염이 반응이 진행되는 동안 용액으로서 부가되면 금속염과 함께 혼합될 수 있다.

만약 금속-리간드 착물이 그 자리에서 생성되면, 금속염 및 리간드는 니트록실 화합물과 접촉하기 전에 가장 효과적으로 혼합된다.

반응 종료 단계에서 잔류 퍼옥시드는 임의의 생성물을 분리하기 전에 조심스럽게 분해되어야 한다.

#### 바람직한 반응

화학식 (34) 및 (35)에서  $G_1$  및  $G_2$ 는 바람직하게는 메틸이다. T는 바람직하게는 2-히드록시-1,3-프로판디올 또는 2-옥소-1,3-프로판디올이다.

b가 1일 때,  $-E-(OH)$ 는 바람직하게는 2-메틸-2-프로판올 (=삼차부틸 알코올), 2-프로판올, 2,2-디메틸-1-프로판올, 2-메틸-2-부탄올, 에탄올, 1-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 1-노난올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 1-옥타데칸올, 2-부탄올, 2-펜타올, 2-에틸-1-헥산올, 2-옥탄올, 시클로헥산올, 시클로옥탄올, 알릴 알코올, 페네틸 알코올 또는 1-페닐-1-에탄올로부터 형성된 탄소 중심 라디칼이고;  $-E-(OH)$ 는 가장 바람직하게는 2-메틸-2-프로판올 (=삼차부틸 알코올) 또는 시클로헥산올로부터 형성된다.

b가 2일 때,  $-E-(OH)_2$ 는 바람직하게는 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디올 또는 1,4-시클로헥산디올로부터 형성된 탄소 중심 라디칼이고;  $-E-(OH)_2$ 는 가장 바람직하게는 1,4-부탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디올 또는 1,4-시클로헥산디올로부터 형성된다.

b가 3일 때,  $-E-(OH)_3$ 은 바람직하게는 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 2-에틸-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올, 1,2,4-부탄트리올 또는 1,2,6-헥산트리올로부터 형성된 탄소 중심 라디칼이고;  $-E-(OH)_3$ 은 가장 바람직하게는 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄 또는 2-에틸-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올로부터 형성된다.

b는 바람직하게는 1 또는 2이고; 가장 바람직하게는 1이다.

본 발명의 바람직한 생성물은 상기 화학식 (1) 내지 (30)의 화합물이다.

바람직하게는 퍼옥시드는 과산화수소, 우레아 및 과산화수소의 부가 화합물, 삼차부틸 히드로퍼옥시드, 삼차아밀 히드로퍼옥시드 및 큐멘 히드로퍼옥시드이다. 더욱 바람직하게는 퍼옥시드는 과산화수소 및 우레아 및 과산화수소의 부가 화합물이고; 또 가장 바람직하게는 과산화수소이다.

과산화수소는 15 내지 50중량%의 수용액, 바람직하게는 30 내지 50중량%의 수용액이다.

바람직하게는 금속은 주기율표 (IVA), (VA), (VIIA), (VIII) 및 (IB) 족으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는 철 (II), 철 (III), 구리 (I), 구리 (II), 코발트 (II), 코발트 (III), 망간 (II), 망간 (III), 바나듐 (II), 바나듐 (III), 세륨 (III) 및 티탄 (III)이다. 가장 바람직하게는 철 (II), 철 (III), 구리 (I) 및 구리 (II)이다.

바람직하게는 상기 금속의 반대 이온은 클로라이드, 술페이트, 아세틸아세토네이트 (acac), 아세테이트, 시트레이트, 옥살레이트, 니트레이트, 퍼클로레이트, 시아나이드, 하이드록사이드, 포스페이트, 피로포스페이트 또는 옥사이드이다.

바람직하게는 상기 금속의 리간드는 2,2'-디피리딜, 2,2':6,2"-삼차피리딜, 1,10-페난트롤린, 에틸렌디아민테트라아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산 이나트륨염, 피리딘, 피콜린산, 2-피라진카르복시산 및 아닐린 또는 치환된 아닐린을 2,3-부탄디온과 같은 1,2-디케톤 및 트리페닐포스핀 옥시드와 반응시켜 형성된 방향족 디이민이다.

바람직하게는 금속염은 염화 제일철, 염화 제이철, 아세틸아세톤산 제이철, 인산 제이철, 피로인산 제이철, 인산 제일철, 황산 제일철, 황산 제이철, 아세트산 제일철, 시트르산 제이철, 옥살산 제일철, 옥살산 제이철, 질산 제이철, 과염소산 제일철, 과염소산 제이철, 염화 제일구리, 염화 제이구리, 황산 제일구리, 염화 망간, 나트륨 메타바나데이트, 염화 티탄, 염화 바나듐 (II) 및 염화 바나듐 (III)이다. 가장 바람직한 금속염은 염화 제일철, 염화 제이철, 아세틸아세톤산 제이철, 인산 제일철, 피로인산 제이철, 인산 제이철, 황산 제이철, 황산 제일철 및 황산 제이구리이다.

바람직하게는 금속-리간드 착물은 철 (II), 철 (III), 구리 (I) 또는 구리 (II) 염 및 2,2'-디피리딜, 트리페닐포스핀 옥시드, 에틸렌-디아민테트라아세트산 또는 에틸렌디아민테트라아세트산 이나트륨염이다. 가장 바람직하게는 금속-리간드 착물은 염화 제일철, 염화 제이철 및 2,2'-디피리딜로부터 선택된 것이다.

바람직하게는 산은 염산, 황산, 메탄술폰산, 옥살산, 트리플루오로아세트산, 폴리인산 및 인산이고; 가장 바람직하게는 메탄술폰산, 폴리인산 또는 인산이다.

본 발명의 방법에서 알코올 용매의 바람직한 함량은 알코올 반응제 및 입체 장애 아민 니트록실 화합물 상의 반응성 수소의 수에 의존한다. 이 반응은 전형적으로 니트록실 잔기 1 몰당 5 내지 100몰비의 용매, 바람직하게는 니트록실 잔기 1몰당 10 내지 50몰비의 용매, 가장 바람직하게는 니트록실 잔기 1몰당 10 내지 30몰비의 용매로 실시된다. 바람직하게는 물, 메탄올, 에틸렌 글리콜 또는 그의 혼합물로부터 선택된 공용매가 존재할 수 있다.

수소 또는 유기 히드로퍼옥시드의 바람직한 함량은 니트록실 잔기 1 몰당 1 내지 20몰, 바람직하게는 니트록실 잔기 1몰당 1 내지 5몰의 퍼옥시드 및 가장 바람직하게는 니트록실 잔기 1몰당 1 내지 3몰의 퍼옥시드이다.

금속염 또는 금속-리간드 착물의 바람직한 함량은 니트록실 잔기 1몰당 0.001 내지 0.5몰당량, 가장 바람직하게는 니트록실 잔기 1몰당 0.001 내지 0.05몰비의 금속염 또는 금속-리간드 착물이다.

만약 본 발명의 방법에 산이 사용되면, 산의 바람직한 함량은 니트록실 잔기 1몰당 0.01 내지 1몰당량, 가장 바람직하게는 니트록실 잔기 1몰당 0.01 내지 0.5몰당량의 산이다.

이 반응은 보통 20 내지 100℃; 바람직하게는 60 내지 100℃에서 실시된다.

하기 실시예는 본 발명의 목적을 설명하기 위한 것으로만 이해되어야 하며, 본 발명을 한정하고자 하는 것은 아니다. 실온이란 20 내지 25℃의 온도를 의미한다.

생략:

v 부피부

w 중량부

$^1\text{Hnmr}$   $^1\text{H}$ 의 핵자기 공명 (NMR)

m/z 질량 분석 (원자 단위)

amu 분자량 g/몰 (원자 단위)

실시에 P1 내지 P는 본 발명의 화합물을 제조하기 위한 방법을 나타낸다.

실시에 P1은 본 발명의 방법에서 염화 제이철의 용도를 나타낸다.

#### 실시에 P1

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

20ml의 삼차부틸 알코올과 혼합된 9.4g (140mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 45 내지 50℃ 온도에서 4시간에 걸쳐 3.44g (20.0mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 0.125g (0.77몰)의 무수 염화 제이철, 30ml의 삼차부틸 알코올 및 10ml의 물의 혼합물에 추가하였다. 이어 19시간 동안 45 내지 50℃에서 온도를 유지하였다. 기체 크로마토그래피 분석한 결과, 1% 미만의 출발 니트록실 화합물이 존재하는 것으로 나타났다.

실시에 P2는 고체 지지체 상의 금속 촉매의 재사용을 나타낸다.

#### 실시에 P2

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

2,2'-디피리딜 (0.16g, 1.0mmol) 및 실리카겔 상의 2.54g (0.80mmol)의 5% 염화 제이철을 45℃로 가열한 30ml의 삼차부틸 알코올에서 함께 교반하였다. 이 혼합물에 3.44g (20.0mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 10ml의 물을 추가하였다. 20ml의 삼차부틸 알코올과 혼합된 9.4g (138mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 4시간에 걸쳐 45 내지 50℃에서 반응 혼합물에 추가하였다. 온도를 45 내지 50℃에서 30분 동안 유지시켰다. 기체 크로마토그래피 분석 결과, 출발 니트록실 화합물이 완전하게 반응하여 90%이상의 표제 화합물로 형성한 것으로 나타났다.

실리카겔을 여과에 의해 분리하고, 회수한 실리카겔을 사용하여 상기 실험을 반복하였다. 거의 모든 퍼옥시드를 4.5시간 내에 반응 혼합물에 추가한 후, 기체 크로마토그래피 분석한 결과, 36%의 출발 니트록실 화합물이 여전히 존재하는 것으로 나타났다. 반응 혼합물을 45 내지 50℃에서 추가로 19시간 가열한 후, 오직 5%의 출발 니트록실 화합물이 잔류하였다.

#### 실시에 P3

4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 이소프로필 알코올의 반응

2,2'-디피리딜 (0.156g, 1mmol)을 40℃에서 30ml의 이소프로필 알코올 중의 0.20g (1mmol)의 염화 제이철 4수화물 혼합물에 추가하였다. 이 혼합물에 3.44g (20mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 10ml의 물을 추가하였다. 20ml의 이소프로필 알코올 중의 9.4g (138mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 40 내지 45℃에서 7시간에 걸쳐 상기 혼합물에 추가하였다. 천연 반응 혼합물을 냉각하고, 0.5g의 수소화붕소 나트륨을 추가하였다. 기체 크로마토그래피/질량 분석 분석을 한 결과, 반응 혼합물의 주요 성분이 4-히드록시-1-(2-히드록시프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 ( $m/z=231$ )인 것으로 나타났다.

#### 실시에 P4

1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온과 삼차아밀 알코올과의 반응

2,2'-디피리딜 (0.078g, 0.50mmol)을 25℃에서 150ml의 삼차아밀 알코올 중의 0.99g (5.0mmol)의 염화 제이철 4수화물 혼합물에 추가하였다. 이 혼합물에 0.2g의 테트라부틸암모늄 클로라이드 및 17.2g (101mmol)의 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온을 추가하였다. 29.5g (434mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 25 내지 30℃에서 3시간에 걸쳐 상기 혼합물에 추가하였다. 아황산 나트륨 수용액을 추가하여 퍼옥시드를 분해하였다. 이 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 완전히 추출하여 23.4g의 오렌지색 오일을 얻었다. 기체 크로마토그래피/질량 분석 분석을 한 결과, 이 오일이 거의 2:2:1 비 (면적 %)에서 세 가지 주요 반응 생성물을 함유하고 있는 것으로 나타났다. 세 가지 생성물은 출발 니트록실 화합물과 삼차아밀 알코올로부터 형성된 각각의 가능한 탄소 라디칼의 반응과 일치하였다.

#### 실시에 P5

1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온과 1-부탄올과의 반응

삼차 아밀 알코올 대신에 150ml의 n-부틸 알코올을 사용하여 실시예 P4의 방법을 반복하였다. 반응 혼합물을 후처리한 후, 19.2g의 오렌지색 오일을 얻었다. 기체 크로마토그래피/질량 분석 분석한 결과, 생성 혼합물의 세 가지 성분은 출발 니트로실 화합물 및 1-부탄올로부터 수소 추출하는 것에 의해 형성된 라디칼과의 반응과 일치하였다.

#### 실시예 P6

1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온과 네오펜틸 글리콜의 반응

삼차아밀 알코올 대신에 400ml의 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 (=네오펜틸 글리콜) 및 55ml의 물의 혼합물을 사용하여 실시예 P4의 방법을 반복하였다. 반응 혼합물의 후처리함으로써 14.0g의 갈색 오일을 얻었다.

#### 실시예 P7

1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온과 2-옥탄올의 반응

삼차 아밀 알코올 대신에 150ml의 n-옥탄올의 혼합물을 사용하여 실시예 P4의 방법을 반복하였다. 퍼옥시드를 25 내지 30℃에서 6시간 주기에 걸쳐 부가하고, 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 후처리한 후, 19.4g의 오렌지색 오일을 얻었다. 기체 크로마토그래피/질량 분석 분석한 결과, 생성 혼합물의 세 가지 성분은 출발 니트로실 화합물 및 2-부탄올로부터 수소 추출에 의해 형성된 라디칼의 반응과 일치하였다.

실시예 P8 내지 P12는 본 발명의 방법에서 각종 이온염을 갖는 무기산의 용도를 나타낸다.

#### 실시예 P8

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

40ml의 물에 용해된 17.2g (100mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 용액 및 25.0g (0.37몰)의 50% 과산화수소 수용액의 4분의 3을 40℃에서 3시간에 걸쳐 1.12g (4.0mmol)의 황산 제일철 7수화물, 25ml의 물, 0.5ml의 98% 황산 및 200ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 동시에 부가하였다. 니트로실 부가를 완료한 후, 0.145g (0.5mmol)의 황산 제일철 7수화물, 0.1ml의 98% 황산 및 1 내지 2ml의 물의 용액을 반응 혼합물에 부가하였다. 남아 있는 퍼옥시드 용액 4분의 1을 40℃에서 1시간에 걸쳐 부가하였다. 1시간 후, 2.9g (40mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 반응 혼합물에 적가하였다. 추가 1.3시간 후, 0.14g (0.5mmol)의 황산 제일철 7수화물, 0.15ml의 98% 황산 및 1 내지 2ml의 물의 용액을 한번에 부가하였다. 반응 혼합물을 40℃에서 추가 40분 동안 교반하였다. 퍼옥시드가 아황산 나트륨으로 분해된 후, 반응 혼합물을 수산화나트륨 및 수소화붕소 나트륨으로 처리하고 농축하였다. 잔류물을 에틸 아세테이트에 용해시키고 실리카겔을 통과시켜 20.5g (84% 수율)의 표제 화합물을 백색 고형분으로 얻었다.

#### 실시예 P9

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

75ml의 물에 용해된 34.5g (200mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 용액 및 45.9g (0.73몰)의 50% 과산화수소 수용액을 40℃에서 7시간에 걸쳐 1.61g (8.1mmol)의 염화 제일철 4수화물, 50ml의 물, 1.6ml의 37% 염산 및 390ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 동시에 부가하였다. 약 4시간 동안 부가하고, 0.22g (1.1mmol)의 염화 제일철 4수화물, 0.2ml의 37% 염산 및 1 내지 2ml의 물의 용액을 반응 혼합물에 부가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 이어, 반응 혼합물을 40℃에서 가열하면서, 0.11g (0.55mmol)의 염화 제일철 4수화물, 0.1ml의 37% 염산 및 1 내지 2ml의 물의 용액과 5.8g (85mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 부가하여 반응을 완결하였다. 반응 혼합물을 여과하여 고체를 제거하고, 아황산나트륨으로 급냉시킨 다음, 수산화나트륨 및 수소화붕소 나트륨으로 처리하고 농축하였다. 잔류물을 에틸 아세테이트에 용해시키고, 실리카겔을 통과시켜 42.6g (87% 수율)의 표제 화합물을 백색 고형분 형태로 얻었다.

#### 실시예 P10

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

50ml의 물에 용해시킨 17.2g (100mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 용액 및 25.3g (0.37몰)의 50% 과산화수소 수용액을 40℃에서 3 내지 3.5시간에 걸쳐 0.27g (1.0mmol)의 염화 제이철 6수화물, 25ml의 물, 1.1ml의 37% 염산 및 200ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 동시에 부가하였다. 약 2시간 동안 부가하고, 0.5ml의 37% 염산을 반응 혼합물에 부가하였다. 퍼옥시드 부가를 완료한 후, 1.2ml의 37% 염산을 부가하고 반응 혼합물을 3.5시간 동안 40 내지 50℃에서 가열하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 45℃에서 5.5시간 동안 가열하는 동안 0.3ml의 37% 염산을 2부분으로 부가하여 반응을 완결하였다. 실시예 P9에 나타난 바와 같이 후처리를 한 후, 21.5g (88% 수율)의 표제 화합물을 백색 고형분 형태로 얻었다. 기체 크로마토그래피 분석 결과, 순도는 96% 이상이었다.

#### 실시예 P11

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

40ml의 물에 용해시킨 17.2g (100mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 용액 및 25.0g (0.37몰)의 50% 과산화수소 수용액 4분의 3을 40℃에서 2.5시간에 걸쳐 1.46g (4.1mmol)의 아세틸아세톤산 제이철, 25ml의 물, 0.5ml의 98% 황산 및 200ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 동시에 부가하였다. 니트록실 부가를 완료한 후, 0.18g (0.5mmol)의 아세틸아세톤산 제이철을 반응 혼합물에 부가하였다. 나머지 4분의 1의 퍼옥시드 용액을 40℃에서 1시간에 걸쳐 부가하였다. 2시간 동안 가열한 후, 기체 크로마토그래피 분석 결과, 10% 미만의 니트록실 화합물이 반응 혼합물에 잔류하는 것으로 나타났다. 황산 (0.3ml) 및 4.9g (72mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 40℃에서 반응 혼합물에 부가하고, 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 실시예 P9의 후처리를 한 후, 18.1g (74% 수율)의 표제 화합물을 백색 고형분 형태로 얻었다.

#### 실시예 P 12

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

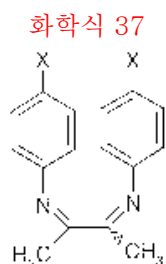
황산 부가없이 실시예 P11을 반복한 결과, 퍼옥시드 부가를 완료한 후 69%의 출발 니트록실 화합물이 1.5시간 존재하였다. 이것은 상당 시간동안 10%만의 니트록실 화합물이 잔류하는 실시예 P11과 비교된다.

#### 실시예 P13

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온

23.6g (347mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 7.5시간에 걸쳐 17.0g (100mmol)의 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온, 0.994g (5mmol)의 염화 제이철 4수화물, 1ml의 37% 염산, 360ml의 삼차부틸 알코올 및 120ml의 혼합물에 부가하였다. 염화갈륨으로 반응을 포화시키고, 수성층을 삼차부틸 알코올로 추출하였다. 모아진 유기 층을 농축하여 오렌지색 오일을 얻었다. 오일을 메틸렌 클로라이드에 용해시키고, 4:1 (v/v) 헥산/에틸 아세테이트의 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피로 정제하였다. 생성된 황색 오일을 결정화하여 8.3g의 백색 고형분 (융점 57 내지 60℃)를 얻었다. 분리된 생성물을 기체 크로마토그래피에 주입한 결과 표제 화합물의 믿을 만한 샘플과 동일한 체류 시간을 나타내었다.

실시예 P14, P15 및 P16은 실시예 P13의 화합물의 형성에 대한 화학식 (37)의 각종 리간드의 효과를 나타낸다.



#### 실시예 P14

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온



0.994g (5mmol)의 염화 제일철 4수화물 및 150mℓ의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 화학식 (37)에서, X가 수소인 1.18g (5.0mmol)의 N,N'-(1,2-디메틸-1,2-에탄디일리덴)비스(벤젠아민), 17.0g (100mmol)의 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온을 35℃에서 연속적으로 부가하였다. 60mℓ의 삼차부틸 알코올과 혼합된 47.5g (700mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 35 내지 40℃에서 8시간에 걸쳐 상기 혼합물에 부가하였다. 반응 혼합물을 40℃에서 추가 16시간 동안 교반하였다. 기체 크로마토그래피 분석 결과, 4% 미만의 출발 니트록실 존재하는 것으로 나타났다. 고체를 여과에 의해 제거하고, 여과물을 아황산 나트륨 수용액과 반응시켜 과량의 퍼옥시드를 분해하였다. 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 완전히 추출하여 농축한 후, 기체 크로마토그래피를 기준으로, 93% 이상의 표제 화합물을 함유하는 21.4g의 천연 생성물을 얻었다.

#### 실시예 P15

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온

화학식 (37)에서 X가 수소인 N,N'-(1,2-디메틸-1,2-에탄디일리덴)비스(벤젠아민) 대신 화학식 (37)에서, X가 메톡시인 1.48g (5.0mmol)의 N,N'-(1,2-디메틸-1,2-에탄디일리덴)비스(4-메톡시벤젠아민)을 사용하여 실시예 P14를 반복하였다. 기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 시간 종료 후 3%의 출발 니트록실 화합물이 존재하는 것으로 나타났다. 후처리함으로써 반응 혼합물은 기체 크로마토그래피로 알 수 있듯이 97%의 표제 화합물을 함유하는 17.7g의 오렌지색 물질을 생성하였다.

#### 실시예 P16

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온

화학식 (37)에서 X가 수소인 N,N'-(1,2-디메틸-1,2-에탄디일리덴)비스(벤젠아민) 대신 화학식 (37)에서, X가 염소인 5.0mmol의 N,N'-(1,2-디메틸-1,2-에탄디일리덴)비스(4-클로로벤젠아민)을 사용하여 실시예 P14를 반복하였다.

#### 실시예 P17

4-벤조일옥시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

50mℓ의 삼차부틸 알코올과 혼합된 18.4g (0.27몰)의 50% 과산화수소 수용액을 60℃에서 2시간에 걸쳐 24.9g (0.090몰)의 4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 7.13g (0.036몰)의 염화 제일철 4수화물, 3.7g (0.030몰)의 피콜린산 및 150mℓ의 삼차부틸알코올의 혼합물에 부가하였다. 퍼옥시드 부가를 완료한 후, 5시간 동안 반응 온도를 60℃에서 유지하였다. 반응 혼합물을 여과하여 고체를 제거하고, 여과물을 1ℓ의 10% 아황산나트륨 수용액과 함께 교반하여 과량의 퍼옥시드를 분해하였다. 수용액을 메틸렌 클로라이드로 세 번 추출하고 모아진 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후, 농축하여 최종적으로 오렌지색 오일을 얻었다. 4:1 (v/v) 헥산:에틸 아세테이트로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 12.0g의 호박색 오일을 얻었다.

생성물은 nmr과 질량 분석 분석에 의해 표제 화합물로 확인되었다.

실시예 P18은 실시예 P17에서 피콜린산을 생략하는 효과를 나타낸다.

#### 실시예 P18

4-벤조일옥시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

25mℓ의 삼차부틸 알코올과 혼합된 20.4g (0.30몰)의 50% 과산화수소 수용액을 40℃에서 3시간에 걸쳐 27.6g (0.10몰)의 4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 7.13g (0.036몰)의 염화 제일철 4수화물 및 115mℓ의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 부가하였다. 퍼옥시드 부가를 완료한 후, 20시간 동안 반응 온도를 40℃에서 유지하였다. 천연 반응 혼합물을 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 16.2g의 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 P19

비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일) 세바케이트와 네오펜틸 알코올의 반응

실시에 P18의 방법에 따라 과산화수소 수용액을 네오펜틸 알코올 중의 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트 및 염화 제일철의 혼합물에 추가하였다.

#### 실시에 P20

4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘과 네오펜틸 글리콜의 반응

실시에 P18의 방법에 따라 과산화수소 수용액을 네오펜틸 글리콜 중의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 제일철의 혼합물에 추가하였다.

#### 실시에 P21

4-옥타데카노일옥시-1-옥실-2,2,6,6-피페리딘과 삼차아밀 알코올의 반응

실시에 P18의 방법에 따라 과산화수소 수용액을 삼차아밀 알코올 중의 4-옥타데카노일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 제일철의 혼합물에 추가하였다.

#### 실시에 P22

4-옥타데카노일옥시-1-옥실-2,2,6,6-피페리딘과 삼차부틸 알코올의 반응

실시에 P18의 방법에 따라 과산화수소 수용액을 삼차부틸 알코올 중의 4-옥타데카노일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 제일철의 혼합물에 추가하였다.

#### 실시에 P23

4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 프로필렌 글리콜의 반응

실시에 P18의 방법에 따라 과산화수소 수용액을 프로필렌 글리콜 중의 4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 추가하였다.

#### 실시에 P24

1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온과 트리메틸렌 글리콜의 반응

실시에 P18의 방법에 따라 과산화수소 수용액을 트리메틸렌 글리콜 중의 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 추가하였다.

#### 실시에 P25

비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트와 2-프로판올의 반응

실시에 P18의 방법에 따라 과산화수소 수용액을 2-프로판올 중의 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 추가하였다.

#### 실시에 P26

4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 1,4-부탄디올의 반응

실시에 P18의 방법에 따라 과산화수소 수용액을 1,4-부탄디올 중의 4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 추가하였다.

### 실시예 P27

4-헥실옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 피나콜의 반응

실시예 P18의 방법에 따라 과산화수소 수용액을 피나콜 중의 4-헥실옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화제일철 4수화물의 혼합물에 추가하였다.

### 실시예 P28

4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 2-에틸-1-헥산올의 반응

과산화수소 수용액을 실시예 P18의 방법에 따라 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 2-에틸-1-헥산올 중의 염화제일철 4수화물의 혼합물에 추가하였다.

실시예 P38 내지 P47은 본 발명의 방법에서 각종 금속의 효과를 나타낸다.

### 실시예 38

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

50% 과산화수소 수용액을 시간 당 약 100mmol의 속도로, 동시에 40 내지 45ml 물에 용해시킨 17.2g (100mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 용액을 시간 당 35 내지 50mmol의 속도로 35 내지 45℃에서 유지된 금속염, 산 (만약 사용된다면), 25ml의 물 및 200ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 추가하였다. 반응물을 모두 부가한 후, 반응 혼합물을 35 내지 45℃로 유지하고, 어떤 경우에는 실온에서 밤새 교반하였다. 반응을 기체 크로마토그래피에 의해 관측하였다. 결과를 하기에 나타내었다.

표 1

과산화수소 및 각종 금속을 이용한 4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 형성

| 몰% 금속 <sup>a</sup>    | 몰% 산 <sup>a</sup> | 몰 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>b</sup> | 수율  |
|-----------------------|-------------------|--|-----|
| 4% CoCl <sub>2</sub>  | 10% HCl           | 2.9  | 3%  |
| 11% MnCl <sub>2</sub> | 10% HCl           | 3.6  | 16% |
| 4% NaVO <sub>3</sub>  | 없음                | 1.5  | <1% |
| 4% CeCl <sub>3</sub>  | 없음                | 1.5  | <1% |
| 4% TiCl <sub>3</sub>  | 60% HCl           | 3.5  | 2%  |
| 4% VCl <sub>2</sub>   | 10% HCl           | 2.2  | 1%  |
| 4% VCl <sub>3</sub>   | 10% HCl           | 3.6  | 6%  |

(a) 니트록실 출발 화합물 1몰 당 물

(b) 니트록실 출발 화합물의 1몰 반응에 부가되는 퍼옥시드의 몰

(c) 반응 혼합물에 존재하는 모든 입체 장애 아민 성분의 전체 면적에 대한 표제 화합물의 적분면적을 기초로 한 기체 크로마토그래피 수율

실시예 P39

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온

5ml의 삼차부틸 알코올 중의 1.0g (15mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 60℃에서 30분에 걸쳐 0.5g (2.9mmol)의 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온, 0.1g (0.16mmol)의 N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸살리실리덴)-1,2-시클로헥산디아미노망간(II) 클로라이드 (Jacobsen 촉매) 및 10ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 부가하였다. 반응을 60℃에서 밤새 교반하였다. 기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 혼합물에 2.5%의 표제 화합물이 존재하는 것으로 나타났다.

실시예 P40

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온

Jacobsen 촉매 대신 0.25g (1.05mmol)의 코발트(II) 클로라이드 6수화물을 사용하여 실시예 P39 방법을 반복하였다. 기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 혼합물에 9%의 표제 화합물이 존재하는 것으로 나타났다.

실시예 P41

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

5ml 물 중의 0.25g (1.0mmol)의 코발트(II) 술페이트 5수화물 용액을 120ml의 삼차부틸 알코올 중의 0.16g (1.0mmol)의 2,2'-디피리딜 용액에 부가하였다. 이 용액에 8.6g (50mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 부가하였다. 13ml의 삼차부틸 알코올과 혼합된 13.6g (200mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 23 내지 40℃에서 3시간에 걸쳐 반응 혼합물에 적가하였다. 이어, 혼합물을 72시간 동안 대기 온도에서 교반하였다. 기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 혼합물에 9%의 표제 화합물이 존재하는 것으로 나타났다.

실시예 P42

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

75ml 물에 용해된 34.5g (200mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 용액과 48.1g (0.71몰)의 50% 과산화수소 수용액을 35 내지 45℃에서 6시간에 걸쳐 0.79g (8.0mmol)의 구리(I) 클로라이드, 50ml의 물, 1.6ml의 37% 염산 및 400ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 동시에 부가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 40 내지 45℃로 가열하고, 전체 1.78g의 구리(I) 클로라이드, 4.4ml의 37% 염산 및 85g (1.25몰)의 50% 과산화수소 수용액으로 처리하여 잔류하는 니트록실 화합물을 완전히 반응시켰다. 실시예 P9의 방법에 따른 후처리함으로써 기체 크로마토그래피 분석을 기초로 88%의 표제 화합물을 함유하는 38.6g의 황갈색 고형분을 얻었다.

실시예 P43

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

50ml 물에 용해시킨 17.2g (100mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 용액과 31.5g (0.46몰)의 50% 과산화수소 수용액을 35 내지 50℃에서 각각 3시간 및 4.5시간에 걸쳐 0.69g (4.0mmol)의 구리(II) 클로라이드 2수화물, 25ml의 물, 0.8ml의 37% 염산 및 200ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 동시에 부가하였다. 반응 혼합물을 40 내지 45℃로 유지하고 전체 0.32g의 구리(II) 클로라이드 2수화물, 0.6ml의 37% 염산 및 35.5g (0.52몰)의 50% 과산화수소 수용액으로 처리하여 잔류하는 니트록실 화합물을 완전히 반응시켰다. 실시예 P9의 방법에 따른 후처리함으로써 기체 크로마토그래피 분석을 기초로 하여 90%의 표제 화합물을 함유하는 17.1g의 회백색 고형분을 얻었다.

실시예 P44

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

50ml 물에 용해시킨 17.2g (100mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 용액과 29.3g (0.43몰)의 50% 과산화수소 수용액을 35 내지 50℃에서 각각 3시간 및 4.25시간에 걸쳐 1.0g (4.0mmol)의 구리 (II) 술페이트 5수화물, 25ml의 물, 0.6ml의 98% 황산 및 200ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 동시에 부가하였다. 반응 혼합물을 40 내지 45℃로 유지하고 전체 0.44g의 구리 (II) 술페이트 5수화물, 0.4ml의 98% 황산 및 6.7g (98mmol)의 50% 과산화수소 수용액으로 처리하여 잔류하는 니트록실 화합물을 완전히 반응시켰다. 실시예 P9의 방법에 따른 후처리함으로써 기체 크로마토그래피 분석을 기초로하여 95%의 표제 화합물을 함유하는 19.1g의 백색 고형분을 얻었다.

#### 실시예 P45

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

10ml 물 중의 7.4g (109몰)의 50% 과산화수소 수용액을 43 내지 60℃ 온도에서 5시간에 걸쳐 5ml의 물, 0.5ml의 차가운 아세트산, 60ml의 삼차부틸 알코올 및 5ml 물 중의 5.4g (31.4mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 용액을 0.166g (0.95mmol)의 아세트산 제일철에 연속적으로 부가하여 제조된 혼합물에 부가하였다. 4.4g (65mmol)의 50% 과산화수소 수용액의 신선한 용액 및 4ml의 물을 60℃에서 반응 혼합물에 부가하였다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다.

기체 크로마토그래피에 의한 분석 결과, 반응 혼합물이 원 니트록실 함량에 대하여 52%의 표제 화합물 및 41%의 미반응 출발 물질을 함유하는 것으로 나타났다.

#### 실시예 P46

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

염화 제일철 및 염화 제이철의 혼합물을 사용하여 실시예 P9의 방법을 반복하였다.

#### 실시예 P47

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

염화 제일철 대신 염화 제이철 및 철 분말의 혼합물을 이용하여 실시예 P9의 방법을 반복하였다.

실시예 P48 및 P49는 과산화수소 대신 삼차부틸 히드로퍼옥시드가 사용된 반응을 나타낸다.

#### 실시예 P48

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

20ml 물에 용해시킨 5.2g (30mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 용액 및 7.8g (61mmol)의 70% 삼차부틸 히드로퍼옥시드 수용액을 35 내지 50℃에서 1시간에 걸쳐 0.33g (1.2mmol)의 염화 제이철 6수화물, 8ml의 물, 0.2ml의 37% 염산 및 60ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 동시에 부가하였다. 부가한 후, 반응 혼합물을 45℃에서 1시간 동안 유지하고, 이어 실온에서 3일 동안 교반하였다. 기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 혼합물에 3%의 표제 화합물이 존재하는 것으로 나타났다.

#### 실시예 P49

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

염화 제이철 대신에 염화 제이철을 이용하여 실시예 P48의 방법을 반복하였다.

#### 실시예 P50

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

이 실시예에는 50% 과산화수소 수용액 대신에 우레아 및 과산화수소로부터 형성된 부가 화합물을 이용한다.

75ml 물에 용해시킨 52.2g (555mmol)의 우레아-과산화수소 부가 화합물 용액 및 29ml 물에 용해시킨 3ml의 진한 황산 용액을 제조하였다. 두 용액의 일부를 40℃ 온도에서 2시간에 걸쳐 0.17g (61mmol)의 황산 제일철 7수화물, 34.75g (202mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 410ml의 삼차부틸 알코올 및 70ml의 물의 혼합물에 동시에 부가하였다. 신선한 0.485g의 황산 제일철 7수화물을 부가하고 반응 혼합물을 45℃에서 16시간 동안 밤새 교반하였다. 나머지 퍼옥시드 및 산 용액을 45℃에서 7시간에 걸쳐 반응 혼합물에 동시에 부가하였다. 진한 황산 (1.8ml)을 부가하고 혼합물을 실온에서 64시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 45 내지 50에서 6.5시간 동안 가열한 후, 1.8ml의 진한 황산 및 0.101g의 황산 제일철 7수화물을 부가하였다. 이어, 반응 혼합물을 45℃에서 16시간 동안 가열하여 니트록실 농도가 원 값의 1% 미만이 되도록 하였다. 반응 혼합물을 실시예 20에 기재된 바와 같은 방법으로 후처리하여 38.1g (77% 수율)의 생성물을 백색 고형분 형태로 얻었다.

기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 생성물이 약 94%의 표제 화합물을 함유하는 것으로 나타났다.

#### 실시예 P51

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

실시예 51 내지 54는 본 발명의 방법에 대한 다른 산의 효과를 나타낸다.

35ml 물 중의 17.2g (100mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 용액 및 23.3g (342mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 각각 2.5시간 및 6.5시간에 걸쳐 0.527g (3.0mmol)의 아세트산 제일철, 20ml의 물, 2.3g의 트리플루오로아세트산 및 43℃로 유지시킨 200ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 동시에 부가하였다. 퍼옥시드 부가가 거의 종료될 때, 5ml 물 중의 0.347g (2.0mmol)의 아세트산 제일철 및 1.25g의 트리플루오로아세트산 용액을 혼합물에 부가하였다. 이어 신선한 5.1g (75mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 90분에 걸쳐 부가하고, 반응 혼합물을 42 내지 45℃에서 15시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실시예 P9에 기재된 것과 같은 방법으로 후처리하여 17.5g (71% 수율)의 생성물을 백색 고형분 형태로 얻었다.

기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 혼합물은 약 92%의 표제 화합물을 함유하는 것으로 나타났다.

#### 실시예 P52

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

35ml 물 중의 17.2g (100mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 용액 및 31.6g (464mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 각각 2.5시간 및 15시간에 걸쳐 0.561g (3.1mmol)의 옥살산 제일철 2수화물, 20ml의 물, 1.26g의 옥살산 2수화물 및 43 내지 65℃로 유지시킨 200ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 동시에 부가하였다. 퍼옥시드 부가를 종료한 후, 반응 혼합물을 50 내지 60℃에서 7시간 동안 교반하였다. 옥살산 2수화물 (1.26g) 및 0.380g (2.2mmol)의 옥살산 제일철 2수화물을 반응 혼합물에 부가하고 65 내지 80℃에서 7시간 동안 교반하였다.

기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 혼합물은 약 86%의 표제 화합물 및 입체 장애 아민 함량에 대하여 4% 미만의 출발 물질을 함유하는 것으로 나타났다.

#### 실시예 P53

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

35ml 물 중의 17.2g (100mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 용액 및 23.4g (344mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 각각 2.5시간 및 6시간에 걸쳐 0.563g (2.0mmol)의 황산 제일철 7수화물, 10ml의 물, 1.3ml의 메탄술폰산 및 45℃로 유지시킨 200ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 동시에 부가하였다. 퍼옥시드 부가를 완료한 후, 반응 혼합물을 45℃에서 2시간 동안 교반하였다.

기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 혼합물은 약 85%의 표제 화합물 및 입체 장애 아민 함량에 대하여 2% 미만의 출발 물질을 함유하는 것으로 나타났다.

#### 실시예 P54

##### 4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

120.5g의 삼차부틸 알코올 중의 46.5g (270mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 용액, 108ml 물 및 37.4g (550mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 각각 3시간 및 11.5시간에 걸쳐 3.5g (12.9mmol)의 염화 제이철 7 수화물, 32ml의 물, 1.3ml의 85% 인산 및 80℃로 유지시킨 292ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 동시에 추가하였다. 퍼옥시드 부가를 완료한 후, 반응 혼합물을 80℃에서 30분 동안 교반하였다.

기체 크로마토그래피 분석 결과, 1% 미만의 출발 니트록실 화합물이 잔류하는 것으로 나타났다. 과량의 퍼옥시드를 아황산 나트륨에 의해 분해시키며 천연 생성물을 여과하고, 14몰 수산화 나트륨 수용액 중의 수소화붕소 나트륨으로 처리하여 기체 크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 71%의 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 P55

##### 4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

이 실시예는 반응이 일어나는 동안 금속염 용액이 반응 혼합물에 적가될 수 있는 것을 나타낸다.

1.62g (8.1mmol)의 염화 제이철 4수화물, 2ml의 37% 염산 및 50ml의 물과 35.7g (525mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 각각 13시간 및 16시간에 걸쳐 100ml의 물 및 38 내지 45℃로 유지시킨 400ml의 삼차부틸 알코올 중의 34.5g (200mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물에 동시에 추가하였다. 퍼옥시드 부가를 완료한 후, 반응 혼합물을 40 내지 45℃에서 8시간 동안 가열하였다.

기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 혼합물은 86%의 표제 화합물 및 5% 미만의 출발 니트록실 화합물을 함유하는 것으로 나타났다.

#### 실시예 P56

##### 4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

실시예 56 내지 57은 반응 온도의 증가 효과를 나타낸다.

30ml 물 중의 2ml의 98% 황산 용액 및 27.1g (398mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 5.5시간에 걸쳐 0.119g (0.43mmol)의 황산 제이철 7수화물, 70ml의 물, 34.6g (201mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 43 내지 45℃의 온도로 유지시킨 410ml의 삼차부틸 알코올 용액에 동시에 추가하였다. 퍼옥시드 부가를 완료한 후, 반응 혼합물을 45℃에서 20시간 동안 가열하였다.

기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 혼합물은 73%의 표제 화합물 및 18% 미만의 출발 니트록실 화합물을 함유하는 것으로 나타났다.

#### 실시예 P57

##### 4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

27.7g (407mmol)의 50% 과산화수소 수용액 및 30ml 물 중의 98% 황산 2.2ml를 넣은 90% 수용액을 각각 5.25시간 및 6.5시간에 걸쳐 0.115g (0.41mmol)의 황산 제이철 7수화물, 70ml의 물, 34.6g (201mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 63 내지 68℃의 온도로 유지시킨 410ml의 삼차부틸 알코올 용액에 동시에 추가하였다. 퍼옥시드는 6.5시간 후, 모두 소비되었다.

기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 혼합물은 76%의 표제 화합물 및 12%의 출발 니트로실 화합물을 함유하는 것으로 나타났다.

#### 실시예 P58

##### 4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

20ml 물중의 10.0g (58.1mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 및 15g (220mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 각각 1.5시간 및 7시간에 걸쳐 0.394g (1.77mmol)의 인산 제이철 4수화물, 13ml의 물 및 63 내지 81℃의 온도로 유지시킨 120ml의 삼차부틸 알코올 용액에 동시에 추가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 1.0g (15mmol)의 신선한 50% 과산화수소 수용액을 추가하고 반응 혼합물을 80℃에서 24시간 동안 교반하여 니트로실 화합물의 함량이 원 함량의 1.5% 미만 되도록 하였다. 과량의 퍼옥시드를 아황산 나트륨으로 분해하였다.

기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 혼합물은 전체 입체 장애 아민 함량에 대하여 89%의 표제 화합물을 함유하는 것으로 나타났다.

#### 실시예 P59

##### 4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

30ml 물중의 10.1g (58.7mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 및 16.3g (240mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 각각 2시간 및 6시간에 걸쳐 1.31g (1.76mmol)의 피로인산 제이철, 20ml의 물 및 60 내지 79℃의 온도로 유지시킨 120ml의 삼차부틸 알코올 용액에 동시에 추가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물에 15ml의 삼차부틸 알코올, 0.34g (0.46mmol)의 피로인산 제이철 및 3.8g (56mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 추가하였다. 이어, 혼합물을 75 내지 80℃에서 10시간 가열하였다. 과량의 퍼옥시드를 아황산 나트륨으로 분해하였다. 반응 혼합물을 실시예 P9에 기재된 바와 같은 방법으로 후처리하여 기체 크로마토그래피 분석 결과, 표제 화합물을 확인된 백색 고형분 형태의 생성물 10.2g (71% 수율)을 얻었다.

#### 실시예 P60

##### 4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

이 실시예는 본 발명의 방법에서 두 가지 다른 금속을 배합한 효과를 설명한다.

0.13g (0.52mmol)의 황산 제이구리 5수화물, 1ml의 98% 황산 및 15ml의 물을 넣은 용액과 13.6g (200mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 각각 3.5시간 및 4.25시간에 걸쳐 50ml 물 중의 17.4g (101mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸렌피페리딘을 0.14g (0.50mmol)의 황산 제이철 7수화물, 10ml의 물 및 200ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 추가하여 제조된 용액에 동시에 추가하였다. 추가하는 동안 반응 혼합물을 40 내지 45℃로 유지시킨 후, 실온에서 밤새 교반하였다.

기체 크로마토그래피 분석 결과, 77%의 출발 화합물이 표제 화합물로 변환되었다.

#### 실시예 P61

##### 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]아디페이트 및 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일] 글루타레이트의 혼합물

159g (2.34mol)의 50% 과산화수소 수용액을 40℃ 온도에서, DBE-3<sup>R</sup> (약 9:1의 디메틸 아디페이트:디메틸 글루타레이트를 갖는 이염기 에스테르, DuPont)로부터 제조된 비스[1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일]아디페이트 및 비스[1-옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일] 글루타레이트의 혼합물 168.4g, 2.03g (7.5mmol)의 염화 제이철 6수화물, 1.5ml의 37% 염산, 1.9ml의 삼차부틸 알코올 및 262ml의 물의 혼합물에 적가하였다. 30시간의 전체 반응 시간 후, 온도를 70℃로 상승시키고, 71g (1.04mol)의 50% 과산화수소 수용액을 6시간에 걸쳐 혼합물에 추가하였다. 혼합물을 65℃



에서 13시간 동안 교반한 후, 추가로 50% 과산화수소 수용액 71부분을 6시간에 걸쳐 부가하고, 혼합물을 65℃에서 17시간 동안 교반하였다. 과량의 퍼옥시드를 아황산나트륨으로 분해하였다. 혼합물을 여과하여 고체를 제거하고, 대부분의 삼차부틸 알코올 및 물을 헵탄으로 공증류하여 제거하였다. 잔류물을 에틸 아세테이트로 추출하고 용액을 포화 염화나트륨 용액으로 세척하였다. 용매를 증류시키고, 잔류물을 헥산/에틸 아세테이트로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 융점 131.5 내지 133℃을 갖는 84.1g의 백색 고형분을 얻었다. 또한 융점 128 내지 130℃을 갖는 16.3g의 백색 고형분인 두 번째 생성물도 얻었다.

NMR 분석을 한 결과, 백색 고형분의 구조는 아디페이트/글루타레이트 반응 생성물인 것으로 확인되었다.

#### 실시예 P62

비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]아디페이트 및 비스[1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일] 글루타레이트의 혼합물

실시예 P61에 기재된 DBE-3<sup>R</sup>로부터 제조된 비스[1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일]아디페이트 및 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일] 글루타레이트 대신에 DBE-2<sup>R</sup> (약 3:7의 디메틸 아디페이트:디메틸 글루타레이트를 갖는 이염기 에스테르, DuPont)로부터 제조된 비스[1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일]아디페이트 및 비스[1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일] 글루타레이트 혼합물을 사용하여 실시예 P61의 방법을 반복하였다.

#### 실시예 P63

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

50ml 물 중의 34.6g (201mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 용액 및 25.2g (370mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 각각 4시간 및 8시간에 걸쳐 1.12g (4.0mmol)의 황산 제일철 7수화물, 20ml의 물 및 1ml의 메탄술폰산 및 80 내지 85℃의 온도로 유지시킨 400ml의 삼차부틸 알코올 용액에 동시에 부가하였다. 퍼옥시드 부가를 하는 동안, 반응 혼합물에 0.506g (1.8mmol)의 황산 제일철 7수화물 및 2ml 물 중의 0.3ml의 메탄술폰산 용액을 부가하였다. 퍼옥시드 부가를 한 후, 혼합물을 80 내지 85℃에서 30분 동안 교반하였다. 기체 크로마토그래피 분석 결과, 1% 미만의 출발 니트록실이 잔류하는 것으로 나타났다. 반응을 실시예 P9에 따른 방법으로 후처리하여 기체 크로마토그래피 분석에 의해 98%의 표제 화합물을 함유하는 40.8g의 백색 고형분을 얻었다.

신규 화합물을 설명하는 추가의 실시예는 하기와 같다:

#### 실시예 1

1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-온과 시클로헥산올의 반응

55g (0.49몰)의 30% 과산화수소 수용액을 4.25시간에 걸쳐 14g (0.14몰)의 시클로헥산올 및 150g의 시클로헥산 중의 23.5g (0.14몰)의 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-온 및 4.0g (0.020몰)의 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 적가하였다. 부가하는 동안 반응 온도를 약 40℃로 유지하였다. 퍼옥시드 부가를 완료한 후, 반응 혼합물을 40℃에서 3시간 동안 교반하였다. 30% 과산화수소 수용액 (10g, 0.09몰)의 두 번째 부분을 부가하고, 반응 혼합물을 40℃에서 7시간 동안 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 아황산나트륨 (5g)을 부가하였다. 반응 온도를 1시간 동안 조심스럽게 60℃로 올려 과량의 퍼옥시드를 분해하였다. 냉각하자마자, 유기층을 분리하고, 무수 황산마그네슘으로 건조 및 농축하여 22.6g의 갈색 오일을 얻었다. 오일을 시클로헥산에 용해시킨 후, 시클로헥산으로 이어서, 1:2 (v/v) 에탄올/시클로헥산올로 실리카겔을 통과시켜 16.5g의 황색 오일을 얻었다.

기체 크로마토그래피 분석 및 질량 분석 결과 생성물은 1-(히드록시시클로헥실옥시)-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-온의 4개 이상의 이성체를 함유하는 혼합물인 것으로 나타났다.

#### 실시예 2

비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트

73g (0.64몰)의 30% 과산화수소 수용액을 3.5시간에 걸쳐 150g의 삼차부틸 알코올 및 6g 물 중의 30.0g (0.059몰)의 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-일)세바케이트 및 4.7g (0.024몰)의 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 적가하였다. 퍼옥시드를 부가하는 동안 반응 온도를 약 40℃로 유지하였다. 부가를 완료한 후, 반응 혼합물을 40℃에서 4시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 150g의 에틸 아세테이트로 희석하였다. 100g의 20% 아황산나트륨 수용액을 부가하고, 반응 혼합물을 45 내지 60℃에서 1.5시간 동안 교반하여 과량의 퍼옥시드를 분해하였다. 수성층을 100g의 에틸 아세테이트로 추출하고, 모아진 유기 층을 200g의 5% 황산으로 세척하였다. 용매를 증발시켜 39.4g의 옅은 황색 액체를 얻고, 에틸 아세테이트:이소프로판올:헥산의 4:1:5부 혼합물 (부피 기준)로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 19.1g (49% 수율)의 표제 화합물을 옅은 황색 오일 형태로 얻었다.

$^1\text{Hnmr}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.65 ppm (4H,  $-\text{NOCH}_2-$ )

### 실시예 3

비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)세바케이트와 시클로헥산올의 반응

70g (0.62몰)의 30% 과산화수소 수용액을 2.75시간에 걸쳐 100g의 시클로헥산올 중의 32.4g (0.063몰)의 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-일)세바케이트 및 5.0g (0.025몰)의 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 적가하였다. 부가하는 동안 반응 온도를 40 내지 45℃로 유지하였다. 이어, 반응 혼합물을 40℃에서 5시간 동안 교반하고, 그 동안 신선한 50% 과산화수소 수용액 (5.0g, 0.074몰)을 2부분으로 반응 혼합물에 부가하였다. 다음 날, 반응 혼합물을 40℃로 가열하고, 추가의 50% 과산화수소 (2.5g, 0.037몰)를 부가하고, 그 혼합물을 5시간 동안 40℃에서 유지하였다. 100g의 20% 아황산나트륨 수용액을 혼합물에 부가하고, 반응 온도를 70℃에서 45분 동안 유지하여 과량의 과산화수소를 분해하였다. 모아진 유기층을 농축하여 151g의 천연 생성물을 얻었다. 물을 부가하고, 잔류 시클로헥산올을 수증기 증류에 의해 제거하였다. 잔류하는 50g의 천연 생성물을 에틸 아세테이트:에탄올:헥산의 10:1:10 부 혼합물로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 32.9g의 오일을 얻었다.

NMR 분석 결과, 오일은 비스[1-(트랜스-2-히드록시시클로헥실옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트 뿐만 아니라 상기 세바케이트 화합물의 다른 구조 이성체를 함유한다.

### 실시예 4

4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 시클로헥산올의 반응

50g (0.74몰)의 50% 과산화수소 수용액을 1.75시간에 걸쳐 100g의 시클로헥산올 중의 35.0g (0.20몰)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 및 10.0gr (0.050몰)의 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 적가하였다. 부가하는 동안 반응 온도를 40 내지 45℃로 유지하였다. 퍼옥시드 부가를 완료한 후, 반응 혼합물을 40℃에서 5시간 동안 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각하고, 100g의 20% 아황산나트륨 수용액을 부가하였다. 반응 혼합물을 60℃에서 1시간 동안 조심스럽게 가열하여 과량의 퍼옥시드를 분해하였다. 아세톤을 유기층에 부가한 후, 천연 생성 혼합물을 여과하여 고체를 제거하고, 여과물을 농축하였다. 물을 부가하고 잔류하는 시클로헥산올을 수증기 증류에 의해 제거하였다. 천연 생성물을 2:1 (v/v) 헥산/에틸 아세테이트의 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 36.3g의 황색 오일을 얻었다.

질량 분석 결과, 오일은 1-(히드록시시클로헥실옥시)-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 1-(디히드록시시클로헥실옥시)-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 이성체 혼합물이었다.

### 실시예 5

2,4-비스[N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노-6-클로로-s-트리아진과 시클로헥산올의 반응

30.0g (0.44몰)의 50% 과산화수소 수용액을 2시간에 걸쳐 40 내지 45℃ 온도에서 150g의 시클로헥산올 중의 39.4g (0.070몰)의 2,4-비스[N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-부틸아미노-6-클로로-s-트리아진 및 7.0g (0.035몰)의 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다. 퍼옥시드 부가를 완료한 후, 반응 혼합물을 40℃에서 10시간 동안 교반하고, 그 동안 추가 19g (0.28몰)의 50% 과산화수소 수용액을 부가하였다. 반응 혼합물을 50 내지 65℃에서 4시

간 동안 가열하면서 50% 과산화수소 수용액 (25g, 0.37몰)을 추가로 부가하였다. 이 반응 혼합물을 60℃에서 1시간 동안 100g의 20% 아황산나트륨 수용액으로 처리하여 잔류하는 퍼옥시드를 분해하였다. 유기층을 농축하여 갈색 오일을 얻고, 시클로헥산으로 세 번, 에틸 아세테이트로 한 번 추출하였다. 모아진 추출물을 농축하여 43.4g의 황색 고형분을 얻었다.

#### 실시예 5A

2,4-비스{N-[1-(트랜스-2-히드록시시클로헥실옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노}-6-(2-히드록시에틸)아미노-s-트리아진

실시예 5에서 얻어진 생성물을 에탄올아민 및 수산화나트륨 용액과 반응시켰다. 천연 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 희석하고, 물로 세척하였다. 수성층을 에틸아세테이트로 추출하고, 모아진 유기층을 농축하였다. 잔류물을 에틸 아세테이트에 용해시키고 시클로헥산을 부가하였다. 갈색 오일을 제거하였다. 잔류하는 용액을 농축하여 13.7g의 천연 생성물을 얻었다. 천연 생성물을 2:1 (v/v) 에틸 아세테이트/헥산, 이어서 8:1 (v/v) 에틸 아세테이트/메탄올로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 6.4g의 황색 오일을 얻었다. 오일을 에탄올에 용해시키고, 60℃에서 1시간 동안 탈색 탄소로 처리하였다. 여과에 의해 고체를 제거하고 용매를 증발시켜 융점 67 내지 80℃를 갖는 6.5g의 희백색 고형분을 얻었다.

NMR 분석 결과, 고형분은 표제 화합물 뿐만 아니라 히드록시-시클로헥실옥시 및 디히드록시시클로헥실옥시 구조 이성체를 함유하는 것으로 나타났다.

#### 실시예 6

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

25ml의 삼차부틸 알코올과 혼합된 50.7g (0.75몰)의 50% 과산화수소 수용액을 50℃에서 2시간에 걸쳐 25.8g (0.15몰)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 8.95g (0.045몰)의 염화 제일철 4수화물 및 110ml의 삼차부틸 알코올의 혼합물에 부가하였다. 이어, 반응 혼합물을 50℃에서 6시간 동안 유지하고 기체 크로마토그래피에 의해 관측하였다. 추가 17.7g (0.26몰)의 50% 과산화수소를 부가하고, 반응 혼합물을 50℃에서 2시간 이상 가열하여 출발 니트록실 화합물의 반응을 완료하였다. 반응 혼합물을 여과하여 고체를 제거하고, 여과물을 물로 희석하였다. 삼차부틸 알코올-물 용액을 메틸렌 클로라이드로 세 번 추출하고, 수성층을 전체적으로 에틸 아세테이트로 추출하여 7.4g의 표제 화합물을 얻었다. 모아진 유기층을 포화 염화나트륨으로 한 번 세척하고, 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 농축하여 21.7g의 오렌지색 오일을 얻었다. 오렌지색 오일을 3:2 헵탄:에틸 아세테이트로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 추가의 12.4g의 표제 화합물 및 1-(2-히드록시-2-메틸-프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온의 믿을 만한 샘플을 기체 크로마토그래피한 결과, 동일한 체류 시간을 갖는 4.2g의 화합물을 얻었다.

실시예 6A 내지 6D는 실시예 6에 기재된 방법에 리간드를 부가하는 효과를 설명한다.

#### 실시예 6A

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

염화 제일철 4수화물 (0.99g, 5.0mmol)을 40℃로 가열한 400ml의 삼차부틸 알코올에 부가하였다. 혼합물을 15분 동안 교반하고, 0.78g (5.0mmol)의 2,2'-디피리딜을 삼차부틸 알코올 용액에 부가하였다. 이어, 용액을 5분 동안 교반하고, 17.2g (100mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 부가하였다. 100ml의 삼차부틸 알코올과 혼합된 49g (0.72몰)의 50% 과산화수소 수용액을 40 내지 45℃에서 10시간에 걸쳐 반응 혼합물에 부가하였다. 이어, 출발 니트록실 화합물이 반응될 때까지 반응 혼합물을 45℃에서 4시간 동안 가열하면서 추가 6g (0.088몰)의 50% 과산화수소 수용액을 부가하였다. 기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 혼합물은 실시예 6의 22면적%에 비하여 6면적%의 1-(2-히드록시-2-메틸-프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온을 함유하는 것으로 나타났다. 고체를 여과에 의해 제거하고, 1.5g의 수소화붕소 나트륨을 부가하여, 여과물을 1시간 동안 교반하였다. 여과물을 물로 희석하고, 혼합물을 에틸 아세테이트로 전체적으로 추출하였다. 추출물을 농축하여 기체 크로마토그래피 분석 결과, 믿을 만한 시료의 표제 화합물과 동일한 체류 시간을 갖는 24.2g의 담황색 결정성 고형분을 얻었다. 유사한 실험에서, 최종 생성물은 헵탄으로부터 몇 번 재결정하여 융점 127 내지 131℃를 갖는 16.9g (69% 수율)의 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 6B

#### 4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

35mℓ의 삼차부틸 알코올과 혼합된 32.3g (475mmol)의 50% 과산화수소 수용액을 45 내지 50℃에서 6시간에 걸쳐 0.362g (1.2mmol)의 에틸렌디아민테트라아세트산, 55mℓ의 삼차부틸 알코올 및 17.2g (100mmol)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 5mℓ의 물에 용해시킨 0.80g (4mmol)의 염화 제일철 용액에 연속적으로 부가하여 제조된 혼합물에 부가하였다. 기체 크로마토그래피 분석 결과, 퍼옥시드 부가 종료지점에서 15%의 출발 니트록시 화합물이 남은 것으로 나타났다. 반응 혼합물을 45 내지 50℃에서 1시간 동안 교반한 후, 25℃에서 72시간 동안 교반하여 반응을 완결하였다. 기체 크로마토그래피 분석 결과, 반응 혼합물은 7부의 표제 화합물 대 1부의 1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온을 함유하는 것으로 나타났다.

#### 실시예 6C

#### 4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

에틸렌디아민테트라아세트산 대신 트리페닐포스핀 옥시드를 사용하여 실시예 6B의 방법을 반복하였다.

#### 실시예 6D

#### 4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

에틸렌디아민테트라아세트산 대신 에틸렌디아민테트라아세트산을 사용하여 실시예 6B의 방법을 반복하였다.

#### 실시예 7

#### 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]아디페이트

과산화수소 수용액을 30 내지 50℃에서 삼차부틸 알코올 중의 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)아디페이트 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다. 과량의 퍼옥시드를 아황산나트륨 수용액으로 분해하였다. 유기층을 농축하고 천연 생성물을 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 8

#### 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]글루타레이트

과산화수소 수용액을 30 내지 50℃에서 삼차부틸 알코올 중의 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)글루타레이트 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다. 과량의 퍼옥시드를 아황산나트륨 수용액으로 분해하였다. 유기층을 농축하고 천연 생성물을 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 9

#### 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]숙시네이트

과산화수소 수용액을 30 내지 50℃에서 삼차부틸 알코올 중의 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)숙시네이트 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다. 과량의 퍼옥시드를 아황산나트륨 수용액으로 분해하였다. 유기층을 농축하고 천연 생성물을 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 10

#### 비스[1-(2-히드록시-2-페네톡시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트

과산화수소 수용액을 30 내지 50℃에서 페네티알코올 중의 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)세바케이트 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다. 과량의 퍼옥시드를 아황산나트륨 수용액으로 분해하였다. 유기층을 농축하고 천연 생성물을 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 표제 화합물을 얻었다.

실시예 11

2,4-비스{N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노}-6-클로로-s-트리아진

40g (0.59몰)의 50% 과산화수소 수용액 전체를 150g의 삼차부틸 알코올 및 15g의 물 중의 43.2g (0.076몰)의 2,4-비스[N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)부틸아미노-6-클로로-s-트리아진 및 7.0g (0.035몰)의 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 5시간에 걸쳐 두 부분으로 부가하였다. 온도를 40 내지 45℃에서 유지하면서 2.25시간 동안 추가의 50% 과산화수소 수용액 (3g, 0.044몰)을 반응 혼합물에 부가하였다. 반응 혼합물을 100g의 에틸 아세테이트로 희석하였다. 100g의 20% 아황산나트륨 수용액을 부가하고, 반응 혼합물을 60℃에서 1시간 동안 가열하여 잔류하는 과옥시드를 분해하였다. 수성층을 에틸 아세테이트로 추출하고, 모아진 유기층을 농축하였다. 천연 생성물을 1:1 (v/v) 헥산/에틸 아세테이트로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 54.1g의 표제 화합물을 얻었다.

실시예 12

2,4-비스{N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노}-6-(2-히드록시에틸)아미노-s-트리아진

실시예 11에서 제조된 중간체를 에탄올아민 및 수산화나트륨과 반응시켜 표제 화합물을 제조하였다. 수성층을 제거하고, 나머지 층을 시클로헥산으로 추출하였다. 용매를 감압하에 증발시키고, 천연 생성물을 1:2 (v/v) 헥산/에틸 아세테이트로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 융점 110 내지 120℃를 갖는 4.1g의 표제 화합물을 백색 고형 분 형태로 얻었다.

$^1\text{Hnmr}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.54ppm (q, 2H,  $\text{NCH}_2$ ); 3.59ppm (s, 4H,  $\text{NOCH}_2$ )

실시예 13

실시예 11의 생성물과 N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민의 반응

실시예 11에서 제조된 생성물을 N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민과 3:1의 몰비로 반응시켰다. 반응 생성물은 N,N',N"-트리스{2,4-비스[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일}-3,3'-에틸렌디아미노디프로필아민 및 N,N',N"-트리스{2,4-비스[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일}-3,3'-에틸렌디아미노디프로필아민을 포함한다.

실시예 14

2,4-비스[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-6-옥틸아미노-s-트리아진

실시예 11에서 제조된 화합물과 과량의 옥틸아민을 반응시켜 융점 68 내지 86℃를 갖는 표제 화합물을 회백색 유리 형태로 얻었다.

실시예 15

N,N'-비스{4,6-비스{N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-2-일}-1,6-디아미노헥산

실시예 11에서 제조된 화합물을 헥사메틸렌디아민과 반응시켜 표제 화합물을 얻었다.

실시예 16A

## 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 삼차부틸 알코올의 반응

50% 과산화수소 수용액을 30 내지 60℃에서 삼차부틸 알코올 중의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다. 과량의 퍼옥시드를 아황산나트륨 수용액으로 분해하였다. 유기층을 농축하고, 천연 생성물을 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 샘플을 얻었다.

실시예 16B

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 메타크릴레이트

실시예 16A에서 제조된 화합물을 메틸 메타크릴레이트와 반응시켜 표제 화합물을 얻었다.

실시예 17

4-알콕시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

무기 오일 중의 8.4g (0.21몰)의 60% 나트륨 수소화물 현탁액을 50℃에서 실시예 16A에서 얻어진 49.1g (0.20몰)의 화합물이 500ml 무수 디글림 중에 용해된 용액에 조금씩 부가하였다. 이어, 알릴 브로마이드 (20.8ml, 29.1g, 0.24몰)를 수 시간에 걸쳐 반응 혼합물에 부가하고 혼합물을 50℃에서 7시간 동안 교반하였다. 반응을 냉각하고, 2N 염산용액으로 급냉하였다. 포화 탄산수소나트륨 용액을 부가하여 과량의 산을 중화시키고, 유기층을 농축하여 47.5g (83% 수율)의 표제 화합물을 황색 오일형태로 얻었다.

실시예 18

4-(2,3-에폭시프로폭시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

실시예 16A에서 제조된 화합물을 에피클로로히드린과 반응시켜 표제 화합물을 제조하였다.

실시예 19

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-3-{[[[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일옥시]카르보닐]-아미노}메틸}-3,5,5-트라이메틸시클로헥실카르바메이트

실시예 16A에서 제조된 화합물을 5-이소시아네이트-1-(이소시아네이트메틸)-1,3,3-트리메틸시클로헥산 (=이소포론 디이소시아네이트)과 반응시켜 표제 화합물을 제조하였다.

실시예 20

비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일] 1,6-헥산디카르바메이트

실시예 16A에서 제조된 화합물을 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 반응시켜 표제 화합물을 제조하였다.

실시예 20A

비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]톨루엔-2,4-디카르바메이트

실시예 16A에서 얻어진 화합물을 톨루엔-2,4-디이소시아네이트와 반응시켜 표제 화합물을 제조하였다.

실시예 20B

1,3,5-트리스{[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일옥시]카르보닐아미노헥실}-2,4,6-트리옥소-s-트리아진

실시에 16A에서 얻어진 화합물을 1,3,5-트리스[6-이소시아네이토헥실]-2,4,6-트리옥소-s-트리아진 (DESMODUR<sup>R</sup> N-3390)과 반응시켜 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 21

1-((2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 아크릴레이트

실시에 16A에서 제조된 화합물을 메틸 아크릴레이트와 반응시켜 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 22

2,4,6-트리스{N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노}-s-트리아진

40g (0.35몰)의 30% 과산화수소 수용액을 1.25시간에 걸쳐 100g의 삼차부틸 알코올 및 9g 물 중의 11.7g (0.011몰)의 2,4,6-트리스[N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-부틸아미노]-s-트리아진 및 3.0g (0.015몰)의 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 추가하였다. 퍼옥시드를 추가하는 동안 반응 온도를 60 내지 65℃로 유지하였다. 온도를 9.5시간 동안 60℃로 유지하면서 동량 (2g, 0.29몰)의 50% 과산화수소 수용액을 두 번 반응 혼합물에 추가하였다. 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 희석하고, 실온으로 냉각하여 100g의 20% 아황산 나트륨 수용액을 추가하였다. 반응 혼합물을 60℃에서 1시간 동안 가열하여 과량의 퍼옥시드를 분해하였다. 수성층을 에틸 아세테이트로 추출하고, 모아진 유기층을 농축하였다. 천연 생성물을 2:1 (v/v) 시클로헥산/에틸 아세테이트로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제한 생성물을 1:1 (v/v) 시클로헥산/아세톤으로 적정하여 융점 172 내지 176℃를 갖는 4.0g의 표제 화합물을 백색 고형 분 형태로 얻었다.

#### 실시예 23A

1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온과 삼차부틸 알코올의 반응

과산화수소 수용액을 30 내지 60℃에서 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온 및 삼차부틸 알코올 중의 염화 제일철의 혼합물에 추가하였다. 과량의 퍼옥시드를 아황산나트륨 수용액으로 분해하였다. 유기층을 농축하고, 잔류물을 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온을 얻었다.

#### 실시예 23B

4-부틸아미노-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

부틸아민, 실시예 23A에서 제조된 화합물 및 촉매량의 탄소상 팔라듐의 혼합물을 Parr 기기를 이용하여 3 기압에서 수산화하였다. 촉매를 여과에 의해 제거하고, 용매를 증발시켜 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 24

4-트리메틸실릴옥시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

클로로트리메틸실란 (6.4ml, 0.050몰)을 60℃에서 15분간에 걸쳐 12.25g (0.050몰)의 실시예 16A에서 얻어진 화합물, 8.5ml의 트리에틸아민 및 125ml의 무수 테트라히드로푸란의 혼합물에 추가하였다. 반응 혼합물을 60℃에서 2시간 동안 교반한 후, 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 용매를 증발시키고, 잔류물을 물 및 디클로로메탄으로 분획하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고 농축하여 14.6g (92% 수율)의 표제 화합물을 황색 오일 형태로 얻었다.

#### 실시예 25

4-벤조일옥시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

50% 과산화수소 수용액을 30 내지 60℃에서 4-벤조일-1-옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 삼차부틸 알코올 중의 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 서서히 부가하였다. 과량의 과옥시드를 아황산나트륨 수용액으로 분해하였다. 유기층을 농축하고, 잔류물을 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시에 26

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-[3-(트리메틸-실릴)프로폭시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

실시에 17에서 제도된 화합물과 트리메틸실란 및 이소프로필 알코올 중의 수소 헥사클로로플래티네이트 (IV)를 반응시켜 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시에 26A

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-[3-(디에틸메틸실릴)프로폭시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

실시에 17에서 얻어진 화합물 28.5g (0.10몰), 14.5ml (0.10몰)의 디에틸메틸실란 및 이소프로필 알코올 중의 1ml의 2% 수소 헥사클로로플래티네이트 (IV)의 혼합물을 4시간 동안 환류상태에서 가열하였다. 반응 혼합물을 진공하에서 증류하여 점도성이 있는 옅은 황색 오일을 얻었다. 질량 분석한 결과, 반응 생성물은 표제 화합물 형성과 일치하는 분자 이온 387을 갖는 것으로 나타났다.

#### 실시에 27

테트라키스{3-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일옥시]프로필}-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실옥산

30.3g (0.106몰)의 실시에 17에서 얻어진 화합물, 6.3ml (0.026몰)의 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실옥산 및 이소프로필 알코올 중의 1ml의 2% 수소 헥사클로로플래티네이트 (IV)의 혼합물을 100℃에서 4시간동안 가열하여 표제 화합물을 제조하였다. 반응 혼합물을 냉각하고, 디클로로메탄 및 물로 분획하였다. 유기층을 역과하고 감압하에 농축하여 31.7g (98% 수율)의 표제 화합물을 점성 오렌지색 오일 형태로 얻었다.

#### 실시에 28

폴리{[3-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일옥시]프로필}메틸}실란

실시에 17에서 제조된 화합물을 폴리(메틸실란) 및 이소프로필 알코올 중의 수소 헥사클로로플래티네이트 (IV)와 반응시켜 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시에 29

트리메틸실옥시로 말단처리된 폴리{[3-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일옥시]프로필}메틸}실옥산

29.6g (0.104몰)의 실시에 17에서 얻어진 화합물, 트리메틸실옥시로 말단처리되고, 평균 분자량이 1700인 6.8g (0.004몰)의 폴리(메틸히드로실옥산) 및 이소프로필 알코올 중의 1ml의 1% 수소 헥사클로로플래티네이트 (IV) 수용액의 혼합물을 100℃에서 1시간 동안 가열하여 표제 화합물을 제조하였다. 생성된 중합성 물질을 뜨거운 디클로로메탄에 부분적으로 용해시키고, 현탁액을 뜨거운 물로 추출하였다. 유기층을 농축하여 34.7g의 표제 화합물을 백색, 고무질 고형분 형태로 얻었다.

$C_{439.5}H_{910}N_{25.5}O_{103}Si_{27.5}$ 의 분석 (출발 물질에서 n=25.5):

계산치 C, 58.82; H, 10.21; N, 3.97



측정치 C, 59.62; H, 10.11; N, 3.08

#### 실시예 30

비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]글루타레이트 및 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]아디페이트의 혼합물

실시예 16A에서 제조된 화합물, DBE-2 디메틸 에스테르 혼합물 (DuPont) 및 리튬 아미드의 혼합물을 크실렌 내에서 환류하에 가열하였다. 메탄올을 반응 혼합물로부터 증류하였다. 반응 혼합물을 묽은 무기산으로 급냉시키고 유기층을 물로 세척하여 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 크실렌 용액을 감압하에 증류시켜 표제 화합물의 혼합물을 얻었다.

#### 실시예 30A

비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]아디페이트 및 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]글루타레이트의 혼합물

50% 과산화수소 수용액을 염화 제이철, 염산 수용액, 물, 삼차부틸 알코올 및 DBE-3 이염기 에스테르 (DuPont<sup>R</sup>)로부터 제조된 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아디페이트와 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)글루타레이트의 혼합물에 적가하였다. 과량의 퍼옥시드를 아황산나트륨 수용액으로 분해하였다. 반응 혼합물을 여과하고, 용매를 증발시켰다. 잔류물을 헥산/에틸아세테이트로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 융점 131.5 내지 133℃를 갖는 표제 화합물을 백색 고형분 형태로 얻었다.

#### 실시예 30B

비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]글루타레이트 및 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]숙시네이트의 혼합물

DBE-9 디메틸 에스테르 혼합물 (DuPont)을 이용하여 실시예 30의 방법을 반복하여 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 31

비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트와 네오펜틸 알코올의 반응

과산화수소 수용액을 실시예 25의 방법에 따라 네오펜틸 알코올 중의 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 및 염화 제일철의 혼합물에 부가하였다.

#### 실시예 32

1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온과 네오펜틸 글리콜의 반응

과산화수소 수용액을 실시예 25의 방법에 따라 네오펜틸 알코올 중의 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온 및 염화 제일철의 혼합물에 부가하였다.

#### 실시예 33

4-옥타데카노일옥시-1-옥실-2,2,6,6-피페리딘과 삼차아밀 알코올의 반응

과산화수소 수용액을 실시예 25의 방법에 따라 삼차아밀 알코올 중의 4-옥타데카노일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 제일철의 혼합물에 부가하였다.

#### 실시예 33A

## 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 2-메틸-2-부탄올의 반응

50ml 물 중의 34.5g (0.20몰)의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 용액 및 22.5g의 50% 과산화수소 수용액을 90 내지 95℃에서 전체 1.88g의 황산 제일철 7수화물, 2.05g의 메탄술폰산, 20ml의 물 및 450ml의 2-메틸-2-부탄올 (삼차아밀 알코올)의 혼합물에 부가하였다. 반응은 6시간 내에 완성하였다. 반응 혼합물을 여과하여 고체를 제거하고, 여과물을 아황산나트륨으로, 이어서 염기성 수소화붕소 나트륨으로 교반하였다. 수성층을 제거하고, 유기층을 농축하여 헥산/에틸 아세테이트로 실리카겔상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 46.3g의 황색 오일을 얻었다. 기체 크로마토그래피-질량 분석에 의한 분석 결과, 생성물은 삼차아밀 알코올을 출발 니트록실 화합물에 부가하는 것과 일치하는 것인 분자량이 모두 259인 3가지 주요 성분의 혼합물인 것으로 나타났다.

## 실시에 33B

## 실시에 33A의 반응 생성물과 메틸 스테아레이트의 에스테르화 교환반응

실시에 33A에서 얻어진 반응 생성물 44.8g (0.173몰), 47.1g (0.158몰)의 메틸 스테아레이트, 0.223g의 리튬 아미드 및 톨루엔의 혼합물을 환류하에 가열하였다. 메탄올을 약간의 톨루엔과 함께 반응 혼합물로부터 증류하였다. 반응 혼합물을 묽은 아세트산으로 급냉시키고, 이어 물, 묽은 나트륨 비스카르보네이트 수용액 및 포화 염화나트륨 수용액으로 세척하였다. 톨루엔 용액을 황산 마그네슘으로 건조하고, 여과 및 농축하여 고형분을 얻었다. 헥산/에틸 아세테이트로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 70.0g의 융점 38 내지 43℃을 갖는 희백색 고형분의 생성물을 얻었다.

## 실시에 34

## 4-벤조일옥시-1-(2-히드록시시클로헥실옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

트리부틸주석 수소화물을 2-브로모시클로헥산을 용액 및 클로로벤젠 중의 과량의 4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 용액에 적가하였다. 혼합물을 가열하여 반응을 촉진시켰다. 천연 반응 혼합물을 헵탄으로, 이어서 헵탄/에틸 아세테이트로 실리카겔에 통과시켜 시스/트랜스 이성체 혼합물 형태로 표제 화합물을 얻었다.

## 실시에 35

## 4-히드록시-1-(2-히드록시시클로헥실옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

실시에 34에서 얻어진 화합물을 메탄올 중의 수산화칼륨 용액에서 가열하여 표제 화합물을 얻었다.

## 실시에 36

## 4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 프로필렌 글리콜의 반응

과산화수소 수용액을 실시에 25의 방법에 따라 프로필렌 글리콜 중의 4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다.

## 실시에 37

## 4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 트리메틸렌 글리콜의 반응

과산화수소 수용액을 실시에 25의 방법에 따라 트리메틸렌 글리콜 중의 4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다.

## 실시에 38

## 비스[1-(2-히드록시에톡시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트

트리부틸 주석 수소화물을 2-아이오도에탄올 및 클로로벤젠 중의 과량의 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트의 용액에 적가하였다. 천연 반응 혼합물을 헵탄으로, 이어서 헵탄/에틸 아세테이트로 실리카겔에 통과시켜 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 39

비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트와 이소프로판올의 반응

과산화수소 수용액을 실시예 25의 방법에 따라 이소프로판올 중의 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다.

#### 실시예 40

4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 1,4-부탄디올의 반응

과산화수소 수용액을 실시예 25의 방법에 따라 1,4-부탄디올 중의 4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다.

#### 실시예 41

4-헥실옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 피나콜의 반응

과산화수소 수용액을 실시예 25의 방법에 따라 피나콜 중의 4-헥실옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다.

#### 실시예 42

1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온과 글리세롤의 반응

과산화수소 수용액을 실시예 25의 방법에 따라 글리세롤 중의 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다.

#### 실시예 43

4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 2-에틸-1-헥산올의 반응

과산화수소 수용액을 실시예 25의 방법에 따라 2-에틸-1-헥산올 중의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다.

#### 실시예 44

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-헥사데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

실시예 16A에서 얻어진 12.11g (49.4mmol)의 화합물, 12.11g (44.8mmol)의 메틸 헥사데카노에이트 (메틸 팔미테이트), 0.76g의 리튬 아마이드 및 톨루엔의 혼합물을 환류하에 가열하였다. 메탄올을 약간의 톨루엔과 함께 반응 혼합물로부터 증류하였다. 반응 혼합물을 묽은 아세트산으로 급냉시키고, 연속적으로 메탄올 수용액, 묽은 중탄산 나트륨 수용액 및 포화 염화 나트륨 용액으로 세척하였다. 톨루엔 용액을 황산마그네슘으로 건조 제거하고, 여과 및 농축하여 고형분을 얻었다. 헥산/에틸 아세테이트로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 18g의 고형분을 얻었다. 메탄올로부터 재결정하여 융점 60 내지 64℃를 갖는 10.7g의 표제 화합물을 백색 고형분 형태로 얻었다.

#### 실시예 44A

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-에이코사노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

실시에 16A에서 얻어진 8.40g (34.2mmol)의 화합물, 10.17g (31.1mmol)의 메틸 에이코사노에이트, 0.35g의 리튬 아마이드 및 톨루엔의 혼합물을 환류하에 가열하였다. 반응 혼합물을 묽은 아세트산으로 급냉시키고 연속적으로 메탄올 수용액, 묽은 중탄산 나트륨 수용액 및 포화 염화 나트륨 용액으로 세척하였다. 톨루엔 용액을 황산마그네슘으로 건조 제거하고, 여과 및 농축하여 얻어진 고체를 헥산/에틸 아세테이트로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 용점 69 내지 73℃를 갖는 9.9g의 표제 화합물을 백색 고형분 형태로 얻었다.

#### 실시에 44B

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-(2-에틸헥사노일옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

실시에 16A에서 얻어진 51.6g (0.210mmol)의 화합물, 30.6g (0.193mmol)의 메틸 2-에틸헥사노에이트, 1.26g의 리튬 아마이드 및 톨루엔의 혼합물을 환류하에 가열하였다. 메탄올을 약간의 톨루엔과 함께 반응 혼합물로부터 증류 제거하였다. 반응 혼합물을 묽은 아세트산으로 급냉시키고 연속적으로 메탄올 수용액, 묽은 중탄산 나트륨 수용액 및 포화 염화 나트륨 용액으로 세척하였다. 톨루엔 용액을 황산마그네슘으로 건조 제거하고, 여과 및 농축하여 황색 액체를 얻었다. 헥산/에틸 아세테이트로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 51.0g의 표제 화합물을 엷은 황색 오일 형태로 얻었다.

#### 실시에 44C

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-도데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

실시에 16A에서 얻어진 72.7g (0.297mmol)의 화합물, 51.9g (0.242몰)의 메틸 도데카노에이트 (메틸 라우레이트), 0.43g의 리튬 아마이드 및 톨루엔의 혼합물을 환류하에 가열하였다. 메탄올을 약간의 톨루엔과 함께 반응 혼합물로부터 증류 제거하였다. 반응 혼합물을 묽은 아세트산으로 급냉시키고 연속적으로 메탄올 수용액, 묽은 중탄산 나트륨 수용액 및 포화 염화 나트륨 용액으로 세척하였다. 톨루엔 용액을 황산마그네슘으로 건조 제거하고, 여과 및 농축하여 고체를 얻었다. 헥산/에틸 아세테이트로 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 용점 46 내지 8℃를 갖는 96.7g의 표제 화합물을 백색 고형분 형태로 얻었다.

#### 실시에 45

N,N',N'',N'''-테트라키스[2,4-비스[N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이이미노디프로필아민과 시클로헥산올의 반응

시클로헥산올 중의 N,N',N'',N'''-테트라키스[2,4-비스[N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이이미노디프로필아민의 혼합물을 실시예 4의 방법에 따라 과산화수소 수용액 및 염화 제일철 4수화물과 반응시켰다. 용점 133 내지 175℃의 백색 고형분을 얻었다.

#### 실시에 46

2,4,6-트리스[N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진과 시클로헥산올의 반응

2,4,6-트리스[N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-s-트리아진 및 시클로헥산올의 혼합물을 실시예 4의 방법에 따라 과산화수소 수용액 및 염화 제일철 4수화물과 반응시켰다. 밝은 갈색 오일을 얻었다.

#### 실시에 47

비스[1-(3-히드록시프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트

트리부틸주석 수소화물을 3-브로모-1-프로판올 및 클로로벤젠 중의 과량의 비스[1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트 용액에 적가하였다. 혼합물을 가열하여 반응을 촉진시켰다. 천연 반응 생성물을 헵탄으로 이어서, 헵탄/에틸 아세테이트로 실리카겔에 통과시켜 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시에 48

비스[1-(12-히드록시-1-도데실옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트

트리부틸주석 수소화물을 12-브로모-1-도데칸올 및 클로로벤젠 중의 과량의 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 용액에 적가하였다. 혼합물을 가열하여 반응을 촉진시켰다. 천연 반응 생성물을 헵탄으로 이어서, 헵탄/에틸 아세테이트로 실리카겔에 통과시켜 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 49

비스[1-(2-히드록시프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트

트리부틸주석 수소화물을 1-브로모-2-프로판올 및 클로로벤젠 중의 과량의 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 용액에 적가하였다. 혼합물을 가열하여 반응을 촉진시켰다. 천연 반응 생성물을 헵탄으로 이어서, 헵탄/에틸 아세테이트로 실리카겔에 통과시켜 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 50

실시예 11의 생성물 및 N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민의 반응

N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민 및 실시예 11에서 제조된 생성물을 1:3.0 내지 1:3.5몰비로 반응시켰다. 생성 혼합물은 N,N',N''-트리스{2,4-비스[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이미노디프로필아민, N,N',N''-트리스{2,4-비스[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이미노디프로필아민 및 N,N',N'',N'''-테트라키스{2,4-비스[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이미노디프로필아민을 포함한다.

#### 실시예 51

N,N',N'',N'''-테트라키스{2,4-비스[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이미노디프로필아민

과산화수소 수용액을 실시예 7의 방법에 따라 N,N',N'',N'''-테트라키스{2,4-비스[N-[1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이미노디프로필아민, 염화 제일철 및 삼차부틸 알코올의 혼합물에 부가함으로써 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 51A

N,N',N''-트리스{2,4-비스[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이미노디프로필아민

과산화수소 수용액을 실시예 7의 방법에 따라 N,N',N''-트리스{2,4-비스[N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이미노디프로필아민, 염화 제일철 및 삼차부틸 알코올의 혼합물에 부가함으로써 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 51B

N,N',N''-트리스{2,4-비스[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이미노디프로필아민

과산화수소 수용액을 실시예 7의 방법에 따라 N,N',N''-트리스{2,4-비스[N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이미노디프로필아민, 염화 제일철 및 삼차부틸 알코올의 혼합물에 부가함으로써 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 52

실시에 11의 생성물과 N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민의 반응

N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민 및 실시에 11에서 제조된 생성물을 1:4.0의 몰비로 반응시켰다. 생성 혼합물은 N,N',N''-트리스{2,4-비스[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이미노디프로필아민, N,N',N''-트리스{2,4-비스[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이미노디프로필아민 및 N,N',N'',N'''-테트라키스{2,4-비스[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-6-일]-3,3'-에틸렌다이미노디프로필아민을 포함한다.

#### 실시에 53A

2-{N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노}-4,6-디클로로-s-트리아진

실시에 23B에서 제조된 화합물을 0℃에서 동일한 몰량의 시아누르 클로라이드 및 중탄산 나트륨과 반응시켜 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시에 53B

N,N'-비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-1,6-헥산디아민

실시에 23A에서 얻어진 화합물, 헥사메틸렌디아민, 메탄올 및 촉매량의 5% 탄소상 팔라듐을 50psi에서 수소화시켜 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시에 53C

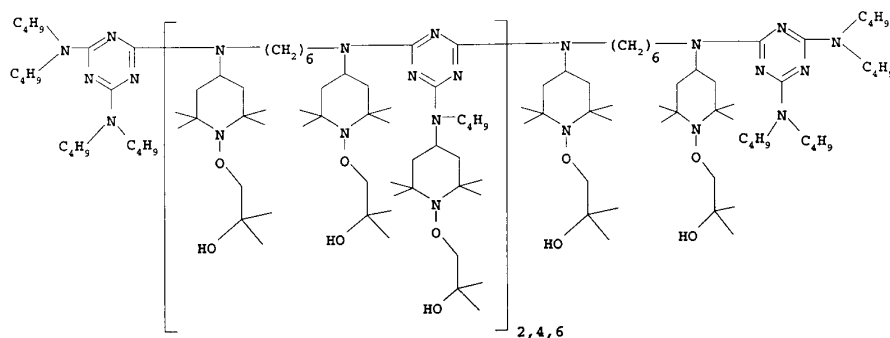
N,N'-비스{2-[N-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노}-4-클로로-s-트리아진-6-일}-N,N'-비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-1,6-헥산디아민

크실렌 중의 실시에 53A 및 53B에서 2:1의 몰비로 제조된 두 가지 화합물을 60 내지 80℃에서 산 수용체인 수산화나트륨과 함께 반응시킴으로써 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시에 53D

2,4-비스(디부틸아미노)-s-트리아진-6-일로 말단처리된 N-{2-[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-4-일}-N,N'-비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-1,6-헥산디아민의 올리고머

크실렌 용액 중의 실시에 53B 및 53C에서 2:1의 몰비로 제조된 화합물을 100 내지 160℃에서 산 수용체인 수산화나트륨과 함께 혼합하였다. 이어, 반응 혼합물을 동일 조건하에 있는 2,4-비스(디부틸아미노)-6-클로로-s-트리아진으로 처리하여 하기 화학식에서 나타나는 바와 같이 2,4-비스(디부틸아미노)-s-트리아진-6-일 잔기에 의해 말단처리되어 있는 작은 수 (2,4,6,8)의 반복 단위를 갖는 올리고머성 생성물을 얻었다.



# 실시예 54

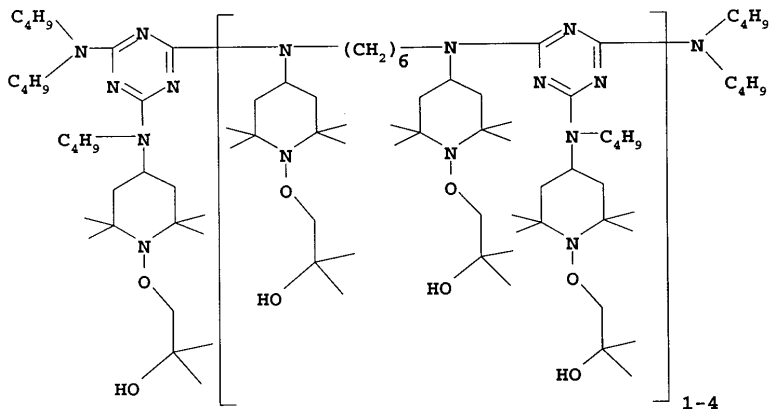
2,4-비스(디부틸아미노)-s-트리아진-6-일로 말단처리된 N-{2-[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-4-일}-N,N'-비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-1,6-헥산디아민의 올리고머

크실렌 중의 N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-1,6-헥산디아민 및 N,N'-비스{2-[N-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-4-클로로-s-트리아진-6-일}-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-1,6-헥산디아민을 100 내지 160℃ 온도에서 2:1의 몰비로 산 수용체로서 수산화나트륨과 함께 혼합하였다. 이어, 반응 혼합물을 동일 조건하에 있는 2,4-비스(디부틸아미노)-6-클로로-s-트리아진으로 처리하였다. 생성한 올리고머의 혼합물을 삼차부틸 히드록시페옥사이드 및 1,2-디클로로에탄과 같은 불활성 용매 중의 촉매량의 물리브덴 삼산화물과 함께 가열하여 상응하는 N-옥실 화합물을 생성하였다. 이어, 과산화수소 수용액을 실시예 7의 방법에 따라 N-옥실 화합물 및 삼차부틸 알코올 중의 염화 제일철 4산화물의 혼합물에 부가하였다. 최종 생성물은 각각의 성분비가 실시예 53D와 동일하지는 않았지만 실시예 53D의 올리고머의 혼합물이었다.

# 실시예 55

2-부틸아미노-4-{N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-부틸아미노-s-트리아진-6-일로 말단처리된 N-{2-[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-4-일}-N,N'-비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-1,6-헥산디아민의 올리고머

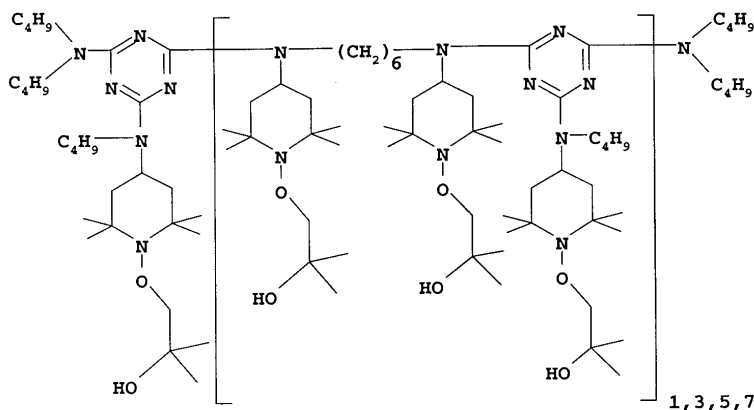
크실렌 중의 실시예 53A 및 53B에서 1.33 내지 1.0의 몰비로 제조된 화합물의 혼합물을 100 내지 160℃에서 산 수용체인 수산화나트륨을 사용하여 가열함으로써 제조하였다. 이어, 디부틸아민을 동일 조건하에 있는 반응 혼합물에 부가하여 반응을 완결하였다. 생성물은 하기 구조식에 나타낸 바와 같이 1 내지 4개의 반복 단위를 포함하는 올리고머의 혼합물이다.



# 실시예 56

2-부틸아미노-4-{N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-부틸아미노-s-트리아진-6-일로 말단처리된 N-{2-[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-4-일}-N,N'-비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-1,6-헥산디아민의 올리고머

크실렌 중의 실시예 53B 및 53C에서 0.5:1의 몰비로 제조된 화합물의 혼합물을 100 내지 160℃에서 산 수용체인 수산화나트륨을 사용하여 가열함으로써 제조하였다. 이어, 디부틸아민을 동일 조건하에 있는 반응 혼합물에 부가하여 반응을 완결하였다. 생성물은 하기 구조식에 나타낸 바와 같이 1,3,5 및 7개의 반복 단위를 포함하는 올리고머의 혼합물이다.



#### 실시예 57

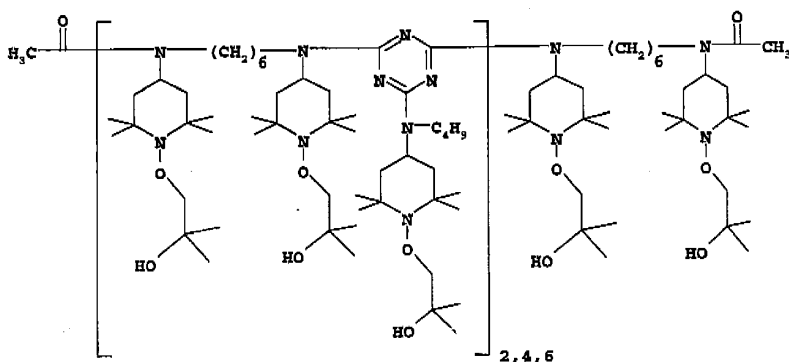
2-부틸아미노-4-{N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-부틸아미노-s-트리아진-6-일}로 말단처리된 N-{2-[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-4-일}-N,N'-비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-1,6-헥산디아민의 올리고머

크실렌 중의 0.5:1의 몰비의 N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-1,6-헥산디아민 및 N,N'-비스{2-[N-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-4-클로로-s-트리아진-6-일}-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-1,6-헥산디아민을 100 내지 160℃의 온도에서 산 수용체인 수산화나트륨을 사용하여 혼합하였다. 이어, 반응 혼합물을 동일 조건하에 있는 디부틸아민으로 처리하였다. 생성된 올리고머의 혼합물을 삼차부틸 히드록시옥시드 및 1,2-디클로로에탄과 같은 불활성 용매 중의 촉매량의 폴리브덴 삼산화물과 함께 가열하여 상응하는 N-옥실 화합물을 생성하였다. 이어, 과산화수소 수용액을 실시예 7의 방법에 따라 N-옥실 화합물 및 삼차부틸 알코올 중의 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 추가하였다. 최종 생성물은 각각의 성분비가 실시예 56의 생성물과 동일하지는 않았지만 실시예 56에서 제조된 올리고머의 혼합물이었다.

#### 실시예 58

아세트일로 말단처리된 N-{2-[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-4-일}-N,N'-비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-1,6-헥산디아민의 올리고머

크실렌 중의 실시예 53B 및 53C에서 제조된 화합물의 2:1의 몰비의 혼합물을 100 내지 160℃에서 산 수용체인 수산화나트륨을 사용하여 혼합하였다. 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 감압하에서 농축하였다. 아세트산 무수물을 실온에서 반응 혼합물에 추가한 후, 혼합물을 130℃에서 가열하였다. 천연 혼합물을 냉각하고, 탄산 칼륨으로 중화하였다. 반응 혼합물을 감압하에서 농축하였다. 생성물은 하기 구조식에 나타낸 바와 같이 2, 4 및 6개의 반복 단위를 포함하는 올리고머의 혼합물이었다.



#### 실시예 59



아세트일로 말단처리된 N-(2-[N-[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]부틸아미노]-s-트리아진-4-일)-N,N'-비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-1,6-헥산디아민의 올리고머

실시에 58의 방법에 따라 2,4-비스(디부틸아미노)-6-클로로-s-트리아진 대신 아세트산 무수물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 54를 반복하였다. 최종 생성물은 성분의 비율이 실시예 58에서 제조된 생성물의 성분 비율이 동일하지는 않지만 실시예 58에 기재된 올리고머의 혼합물이었다.

#### 실시예 60

폴리[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 메타크릴레이트

실시에 16B에서 얻어진 화합물을 자유 라디칼 중합시킴으로써 표제 화합물을 제조하였다. 중합체의 평균 분자량은 1500 내지 3000amu이었다.

#### 실시예 61

폴리[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 아크릴레이트

실시에 21에서 얻어진 화합물을 자유 라디칼 중합시킴으로써 표제 화합물을 제조하였다. 중합체의 평균 분자량은 1500 내지 3000amu이었다.

#### 실시예 62

1,4-비스(4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일옥시)-2-부탄올

트리부틸주석 수소화물을 클로로벤젠 중의 1,4-디브로모-2-프로판올 및 과량의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 용액에 적가하였다. 혼합물을 가열하여 반응을 촉진하였다. 천연 반응 혼합물을 헵탄으로, 이어서 헵탄/에틸 아세테이트로 실리카겔을 통과시켜 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 63

1,4-비스(4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일옥시)-2-부탄올

트리부틸주석 수소화물을 클로로벤젠 중의 1,3-디브로모-2-프로판올 및 과량의 4-히드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 용액에 적가하였다. 혼합물을 가열하여 반응을 촉진하였다. 천연 반응 혼합물을 헵탄으로, 이어서 헵탄/에틸 아세테이트로 실리카겔을 통과시켜 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 64

2-히드록시-2-메틸프로판-1,3-디일 비스{[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-(1-옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트

실시에 2에서 얻어진 천연 반응 생성물을 고압 액체 크로마토그래피를 실시함으로써 표제 화합물을 분리하였다.

#### 실시예 65

1,3-비스(4-옥타데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일옥시)-2-메틸-2-프로판올

과산화수소 수용액을 30 내지 50℃에서 삼차부틸 알코올 중의 4-옥타데카노일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 제일철 4수화물의 혼합물에 부가하였다. 과량의 퍼옥시드를 아황산 나트륨 수용액으로 분해하였다. 유기층을 농축하여 1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-옥타데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 목적 화합물을 함유하는 혼합물을 얻었다. 고압 액체 크로마토그래피에 의해 혼합물로부터 표제 화합물을 분리하였다.

#### 실시예 66

1,3-비스(4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일옥시)-2-메틸-2-프로판올

실시예 16A에서 얻어진 천연 반응 생성물로부터 고압 액체 크로마토그래피에 의해 표제 화합물을 분리하였다.

#### 실시예 67

1,3-비스(4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일옥시)-2-메틸-2-프로판올

실시예 23A에서 얻어진 천연 반응 생성물로부터 고압 액체 크로마토그래피에 의해 표제 화합물을 분리하였다.

#### 실시예 68

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 헥사노에이트

메틸 헥사노에이트, 실시예 16A에서 제조된 화합물, 리튬 아미드 및 크실렌의 혼합물을 증류에 의해 메탄올을 제거하면서 환류하에 가열함으로써 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 69

4-벤조일옥시-1-(2-히드록시에톡시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

트리부틸 주석 수소화물을 클로로벤젠 중의 2-아이오도에탄올 및 4-벤조일옥시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 용액에 적가하였다. 천연 반응 생성물을 헵탄으로, 이어서 헵탄/에틸 아세테이트로 실리카겔을 통과시켜 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 70

4-히드록시-1-(2-히드록시에톡시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

실시예 69에서 얻어진 화합물의 메탄올 용액을 수산화칼륨과 함께 가열함으로써 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 71

폴리[4-히드록시-1-(2-히드록시에톡시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 숙시네이트]

거의 동몰량의 디메틸 숙시네이트와 실시예 70에서 제조된 화합물을 반응시킴으로서 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 72

폴리[4-히드록시-1-(2-히드록시시클로헥실옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 숙시네이트]

거의 동몰량의 디메틸 숙시네이트와 실시예 35에서 제조된 화합물을 반응시킴으로서 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 73

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-옥타데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

메틸 스테아레이트, 실시예 16A에서 제조된 화합물 및 촉매량의 리튬 아미드의 혼합물을 크실렌에서 환류하에 가열하였다. 메탄올을 반응 혼합물로부터 증류제거하였다. 묶은 산으로 반응을 급냉시켰다. 유기층을 농축하고, 천연 생성물을 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여 융점 51 내지 56℃의 백색 고형분 형태로 표제 화합물을 얻었다.

#### 실시예 73A

1-(4-옥타데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일옥시)-2-옥타데카노일옥시-2-메틸프로판

실시예 16A에서 제조된 화합물을 크실렌에서 과량의 메틸 스테아레이트 및 촉매량의 리튬 아미드와 반응시킴으로써 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 74

4-히드록시-1-(2-히드록시-1-페넨톡시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

실시예 10에서 제조된 화합물의 메탄올 용액을 수산화칼륨과 함께 가열시킴으로써 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 75

폴리[4-히드록시-1-(2-히드록시-1-페닐에톡시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 숙시네이트]

거의 동몰량의 디메틸 숙시네이트와 실시예 74에서 얻어진 화합물을 반응시킴으로써 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 76

열가소성 올레핀의 안정화

안료, 아인산염, 페놀성 산화방지제 또는 히드록실아민, 금속 스테아레이트, 자외선 흡수제 또는 입체 장애 아민 안정화제 또는 UV 흡수제와 입체 장애 아민 안정화제의 혼합물을 함유하는 열가소성 올레핀 (TPO) 펠렛을 사출성형하여 성형 실험 시편을 제조하였다.

순수한 안료 또는 안료 농축물, 공첨가제 및 상업적으로 구입 가능한 TPO를 400°F (200°C)에서 다목적 회전기 (24:1 L/D)가 장착된 Superior/MPM 1" 단축 회전 압출기에서 성분을 혼합함으로써 제조된 착색된 TPO 펠렛을 물중탕하에 냉각하고 펠렛화하였다. 얻어진 펠렛을 375°F (190°C)에서 BOY 30M 사출성형기 상에서 60mil (0.006인치), 2"×2" 플라크로 성형하였다.

그 자리에서 반응된 공중합체이거나, 경우에 따라 에틸리텐 노르보넨과 같은 삼차 성분을 포함하는 프로필렌과 에틸렌의 공중합체를 함유하는 배합 생성물인 고무개질제와 배합된 폴리프로필렌으로 구성된 착색된 TPO 제제물은 경우에 따라 유기인 화합물을 포함할 수 있는 N,N-디알킬히드록시 아민 또는 입체 장애 페놀성 산화방지제로 구성된 염기 안정화제로 안정화된다.

최종 제제물에서 모든 공첨가제 및 안료 농축물은 수지에 대한 중량%로 나타내었다.

제제물은 열가소성 올레핀 펠렛 및 1이상의 하기 성분을 포함한다:

0.0 내지 2.0% 안료,

0.0 내지 50.0% 활석

0.0 내지 0.1% 아인산염,

0.0 내지 1.25% 페놀성 산화방지제,

0.0 내지 0.1 히드록실아민,

0.05 내지 0.10 칼슘 스테아레이트,

0.0 내지 1.25% UV 흡수제,

0.0 내지 1.25% 입체 장애 아민 안정화제.

성분은 압출 및 성형하기 전에 텀블 건조기에서 건조배합된다.

실험 플라크를 금속 틀에 장착하고, 70℃ 블랙 패널 온도, 340nm에서 0.55 W/m<sup>2</sup> 및 간헐적 명/암 주기 및 물분사를 하는 50% 상대 습도 (Society of Automotive Engineers-SAE J 1960 실험 방법)에서 Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer에 노출시켰다. 시편을 ASTM D 2244-79에 따라 반사 모드에 의해 Applied Color Systems 분광광도계 상에서 칼라 측정을 실시함으로써 약 625킬로줄 간격으로 실험하였다.

#### UV 노출 실험

UV 방사선에 노출시킨 실험 시편은 2-(2-히드록시-3,5-디-삼차아밀페닐)-2H-벤조트리아졸 (TINUVIN<sup>R</sup> 328, 시바 제조), 실시예 73의 화합물 및 N,N',N'',N'''-테트라키스[4,6-비스(부틸(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)아미노)-s-트리아진-2-일]-1,10-디아미노-4,7-디아자데칸 (CHIMASSORB<sup>R</sup> 119, 시바 제조)로 배합된 광안정화 계로 안정화될 때, 광분해에 대한 특별한 내성을 나타내었다. 대조군 샘플은 UV 안정화를 제공하도록 산업계에서 보통 사용되는 안정화제 제제로 구성되어 있다. 샘플 모두는 안료, 안료 레드 177 및 활석을 함유하고 있다.

상기 실험 플라크는 하기 물질을 포함한다 (모든 농도는 수지에 대한 중량%임).

중합체 기재는 Schulman사 (Akron, Ohio 소재)로부터 공급된 상업적으로 구입가능한 폴리올레핀 배합물 POLYTROPE<sup>R</sup> TPP 518-01이다.

칼라 패키지는 0.025% 레드 3b-안료 레드 177, C.I. #65300이다.

각각의 플라크는 하기의 물질을 함유한다:

0.2% TINUVIN<sup>R</sup> 328;

0.1% 칼슘 스테아레이트; 및

15% 활석

대조군 플라크는 부가적으로 하기의 물질을 함유한다:

0.1% IRGANOX<sup>R</sup> B225 [IRGANOX<sup>R</sup> 1010, 시바 (네오펜탄테트라일테트라키스(4-히드록시-3,5-디-삼차부틸히드로신 나메이트) 및 IRGAFOS<sup>R</sup> 168, 시바 (트리스-(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트의 50:50 배합물];

0.2% TINUVIN<sup>R</sup> 770, 시바 [비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트];

0.2% CHIMASSORB 944, 시바 [4,4'-헥사메틸렌-비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘) 및 2,4-디클로로-6-삼차옥틸아미노-S-트리아진의 중축합 생성물].

2개의 실험 플라크 (NOR-1 및 NOR-2)는 각각 0.05%의 N,N-디알킬히드록실아민을 함유한다.

NOR-1은 부가적으로 하기의 물질을 함유한다:

0.2%의 CHIMASSORB<sup>R</sup> 119; 및

0.2%의 TINUVIN<sup>R</sup> 123, 시바[비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트].

NOR-2는 부가적으로 하기의 물질을 함유한다:

0.2%의 CHIMASSORB<sup>R</sup> 119; 및

0.2%의 실시예 73의 화합물.

UV 실험의 결과를 하기의 표에 나타내었다.

| 샘플    | DE*               |                   | 광택도               |                   | % 광택도             |                   |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|       | 0                 | 3000              | 0                 | 3000              | 0                 | 3000              |
|       | Kj/m <sup>2</sup> | Kj/m <sup>2</sup> | Kj/m <sup>2</sup> | Kj/m <sup>2</sup> | Kj/m <sup>2</sup> | Kj/m <sup>2</sup> |
| 대조군   | 0.0               | 4.7               | 66.6              | 5.4               | 100               | 8.1               |
| NOR-1 | 0.0               | 4.0               | 65.5              | 16.9              | 100               | 25.8              |
| NOR-2 | 0.0               | 3.8               | 64.9              | 45.3              | 100               | 69.8              |

실험 플라크 NOR-2에 존재하는 실시예 73의 화합물은 덜 효과적인 대조군 계에 비하여 매우 향상된 광택 유지를 나타내고, 또 실험 플라크 NOR-1에 존재하는 입체 장애 아민 화합물 (TINUVIN<sup>R</sup> 123)에 비하여 더욱 효과적이었다. 또한 UV 노출시 칼라 변화에 대한 내성도 향상되었다.

EPDM 배합물과 같은 불포화 삼차 성분을 함유하는 중합체 배합물은 특히 본 발명의 상기 광안정화계에 더욱 효과적이다.

모든 경우, 광안정화된 제제물은 상기 UV 노출 조건하에서 빨리 파손되는 안정화되지 않은 시편에 비해 광분해에 대한 향상된 내성을 나타내었다.

## 실시예 77

### 도장성 TPO

본 발명의 화합물, 안료 및 실시예 76에 기재된 것과 같은 다른 공첨가제를 함유하는 열가소성 올레핀 (TPO) 펠렛을 사출 성형하여 성형 실험 시편을 제조하였다.

광안정화 제제물을 단일-팩 페인트 계로 페인트칠하고 TPO/페인트 상호반응을 실험하였다. 페인트칠하기 전에, 우선 실험 시편을 GM998-4801에 따라 세척하고, 200°F (94°C)에서 15분 동안 건조하였다. 접착 촉진제를 0.2 내지 0.4mils의 건조 필름 두께에 도포하였다. 1K 하도로 1.2 내지 1.4mils의 필름 두께로 도포하기 전에 상기 샘플을 5분간 건조시켰다. 페인트칠된 패넬을 3분간 건조한 후, 투명 도료를 1.2 내지 1.5mils 건조 필름 두께에 도포하고, 10분간 플래시 건조하며 30분간 250°F (121°C)에서 오븐 베이킹하였다.

페인트 접착력을 Aggressive Adhesion Testing (Technical Finishing, Inc.에서 실시된 특허 실험 방법) 및 Taber Scuff 에 의해 측정하였다. 80% 이상의 페인트 도장을 유지하는 패넬을 허용가능한 것으로 본다. Aggressive Adhesion Testing 후, 5% 미만의 페인트 손실이 있는 샘플을 허용가능한 것으로 본다.

하기와 같이 TPO/페인트 상호 반응을 측정하기 위해 샘플을 실험하였다:

| 제제물 * | Taber Scuff 실험 | Aggressive | HALS            |
|-------|----------------|------------|-----------------|
|       |                | 접착력 실험     | pK <sub>a</sub> |
| A     | 100% 제거        | 6% 손상 (실패) | 9.1             |
| B     | 0% 제거          | 4% 손상 (통과) | 4.6             |
| C     | 0% 제거          | 3% 손상 (통과) | 4.0             |

제제물 A는 반응-등급 TPO에 0.2% CHIMASSORB<sup>R</sup> 944, 0.2% TINUVIN<sup>R</sup> 328, 500ppm 칼슘 스테아레이트 및 750ppm N,N-디알킬히드록실아민을 포함한다.

또한 0.2%의 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 (TINUVIN<sup>R</sup> 770, 9.1의 pK<sub>a</sub>)를 포함한다.

제제물 B 및 C는 반응-등급 TPO에 0.2%의 CHIMASSORB<sup>R</sup> 119, 0.2%의 TINUVIN<sup>R</sup> 328, 500ppm의 칼슘 스테아레이트 및 750 ppm의 N,N-디알킬히드록실아민을 함유한다.

또한 B는 0.2%의 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 (TINUVIN<sup>R</sup> 123, 4.6의 pK<sub>a</sub>)

또한 C는 0.2%의 1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-옥타데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (실시예 73의 화합물, 4.0의 pK<sub>a</sub>)

상기 표에 나타난 결과는 제제물 A가 Taber Scuff 및 Aggressive Adhesion Testing에서는 실패하였지만, 제제물 B 및 C는 모두 페인트 접착 실험을 통과한다는 것을 나타낸다. 그러나 pK<sub>a</sub>치가 입증하는 바와 같이, 실험 입체 장애 아민 화합물의 pK<sub>a</sub>치가 작을 수록 (덜 염기성) Aggressive Adhesion Testing에서 페인트 손상 결과가 작아진다. 히드록실 잔기를 갖는 실시예 73의 본 발명의 화합물은 가장 작은 pK<sub>a</sub>치를 가지며, 또한 히드록실 잔기가 존재하지 않는 선행 기술의 화합물보다 페인트 손상이 아주 작거나 더욱 우수하였다.

#### 실시예 78

##### 폴리프로필렌 성형 제품의 안정화

안료, 아인산염, 페놀성 산화방지제 또는 히드록실아민, 금속 스테아레이트, 자외선 흡수제 또는 입체 장애 아민 안정화제 또는 UV 흡수제와 입체 장애 아민 안정화제의 혼합물을 함유하는 폴리프로필렌 펠렛을 사출성형하여 성형 실험 시편을 제조하였다.

순수한 안료, 안료 농축물, 안정화제, 공첨가제 및 상업적으로 구입 가능한 폴리프로필렌을 475°F (250°C)에서 다목적 회전기 (24:1 L/D)가 장착된 Superior/MPM 1" 단축 회전 압출기에서 성분을 혼합함으로써 제조된 착색된 TPO 펠렛을 물 중탕하에 냉각하고 펠렛화하였다. 얻어진 펠렛을 475°F (250°C)에서 BOY 30M 사출성형기 상에서 60mil (0.06인치 두께) 2"×2" 플라크로 성형하였다.

폴리프로필렌 호모폴리머 또는 폴리프로필렌 공중합체로 구성된 착색된 폴리프로필렌 제제물을 N,N-디알킬히드록실아민 또는 유기인 화합물의 존재 또는 비존재하의 입체 장애 페놀성 산화 방지제로 구성된 염기 안정화제로 안정화시켰다.

최종 제제물에서 모든 공첨가제 및 안료 농축물은 수지에 대한 중량%로 나타내었다.

제제물은 폴리프로필렌 펠렛 및 1이상의 하기 성분을 포함한다 :

0.0% 내지 2.0% 안료,

0.0% 내지 50.0% 활석,

0.0% 내지 50.0% 칼슘 카르보네이트,

0.0% 내지 0.1% 아인산염,

0.0% 내지 1.25% 페놀성 산화방지제,

0.0% 내지 0.1%의 히드록실아민,

0.05% 내지 0.10% 칼슘 스테아레이트,

0.0 내지 1.25% UV 흡수제,

0.0 내지 1.25% 입체 장애 아민 안정화제.

성분은 압출 및 성형 전에 텀블 건조기에서 건조배합된다.

실험 플라스크를 금속 틀에 장착하고, 70℃ 블랙 패널 온도, 340nm에서 0.55 W/m<sup>2</sup> 및 간헐적 명/암 주기 및 물분사를 하는 50% 상대 습도 (Society of Automotive Engineers-SAE J 1960 실험 방법)에서 Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer에 노출시켰다. 시편을 ASTM D 2244-79에 따라 반사 모드에 의해 Applied Color Systems 분광광도계 상에서 칼라 측정을 실시함으로써 약 625킬로줄 간격으로 실험하였다. 수집된 데이터는 델타 E, L\*, a\* 및 b\* 치를 포함한다. ASTM D523에 따라 60°에서 BYK-GARDNER 헤이즈/광택도 측정기 상에서 광택 측정을 실시하였다.

#### UV 노출 실험

UV 방사선에 노출시킨 실험 시편은 TINUVIN<sup>R</sup> 328, 실시예 73의 화합물 및 CGL 2020로 구성된 광안정화계로 안정화될 때, 광분해에 대한 특별한 내성을 나타내었다. CGL 2020은 2,4-비스(디부틸아미노)-s-트리아진-6-일로 말단처리된 N-{{2-(N-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노}-s-트리아진-4-일}-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-1,6-헥산디아민의 올리고머이다. 대조군 샘플은 UV 안정화를 제공하도록 산업계에서 보통 사용되고 있는 안정화 제제물로 구성되어 있다. 모든 샘플은 안료 레드 177을 함유한다.

|     |                |                   |                  | DE*                 |                        | 광택도치                |                        | % 광택 유지             |                        |
|-----|----------------|-------------------|------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
|     |                |                   |                  | 0 Kj/m <sup>2</sup> | 3000 Kj/m <sup>2</sup> | 0 Kj/m <sup>2</sup> | 3000 Kj/m <sup>2</sup> | 0 Kj/m <sup>2</sup> | 3000 Kj/m <sup>2</sup> |
|     | 레드 3B 제제물      |                   |                  |                     |                        |                     |                        |                     |                        |
|     | 화합물 1          | 화합물 2             | 화합물 3            |                     |                        |                     |                        |                     |                        |
| 대조군 | 0.14%<br>T 123 | 0.20%<br>CGL 2020 | 0.2% Tin.<br>328 | 0                   | 6.5                    | 88%                 | 24%                    | 100%                | 28%                    |

|        |                 |                   |                  | DE*                 |                        | 광택도치                |                        | % 광택 유지             |                        |
|--------|-----------------|-------------------|------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
|        |                 |                   |                  | 0 Kj/m <sup>2</sup> | 3000 Kj/m <sup>2</sup> | 0 Kj/m <sup>2</sup> | 3000 Kj/m <sup>2</sup> | 0 Kj/m <sup>2</sup> | 3000 Kj/m <sup>2</sup> |
|        | 레드 3B 제제물       |                   |                  |                     |                        |                     |                        |                     |                        |
|        | 화합물 1           | 화합물 2             | 화합물 3            |                     |                        |                     |                        |                     |                        |
| 실시예 73 | 0.10% Ex.<br>73 | 0.10%<br>CGL 2020 | 0.1% Tin.<br>328 | 0                   | 0.6                    | 88%                 | 77%                    | 100%                | 88%                    |
| NOR 2  | 0.10%<br>NOR 2  | 0.10%<br>CGL 2020 | 0.1% Tin.<br>328 | 0                   | 8.2                    | 87%                 | 13%                    | 100%                | 14%                    |

·모든 제제물은 최종 수지 제제물에서 0.05% 디알킬히드록실아민으로 염기 안정화된다.

·중합체 기체는 상업적으로 구입가능한 폴리프로필렌 호모폴리머-Profax 6501 (상업적 공급 Montell 폴리올레핀)이다.

- 칼라 패키지는 최종 수지 제제물에서 0.25% 레드 3B-안료 레드 177, C.I. # 65300이다.
- 각각의 제제물은 히드록실페닐 벤조트리아졸 UV 흡수제-Tinuvin 328, 2-(2-히드록시-3,5-디-삼차아밀페닐)-2H-벤조트리아졸이다.
- NOR-2는 비스(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)숙시네이트이다.
- 각각의 제제물은 0.1%의 칼슘 스테아레이트를 함유한다.
- 샘플은 60mil 두께 2"×2" 사출 성형 플라크이다.
- UV 노출은 SAE J 1960-외부 오토모티브 조건하에서 실시하였다.

최종 제제물에서 모든 첨가제 및 안료 농축물은 수지에 대한 중량%로 나타내었다.

실시에 73의 주요 화합물을 함유하는 제제물은 낮은 전체 농도에서 덜효과적인 대조군 안정화계에 비해 매우 향상된 광택 유지율을 나타내었다. 또한 UV 노출시 칼라 변화에 대한 내성도 매우 향상되었다. 또한 실시에 73의 주요 화합물은 동일한 농도에서 비슷한 분자의 다른 고체 NOR HALS (NOR 2)에 비해 **외형 유지도**가 더욱 우수하였다.

모든 경우, 광안정화된 제제물은 상기 UV 노출 조건하에서 빨리 파손되는 안정화되지 않은 시편보다 광분해에 대한 우수한 내성을 나타내었다.

#### 실시에 79

##### 폴리프로필렌 섬유

섬유-등급 폴리프로필렌을 본 발명의 화합물, 공첨가제 및 안료와 함께 압출시켜 섬유 샘플을 제조하였다. 전형적인 제제물은 0.05 내지 2.0% 수준의 본 발명의 화합물, 0.05 내지 0.5%의 칼슘 스테아레이트와 같은 금속 스테아레이트, 0 내지 5%의 안료, 0.05 내지 2.0%의 UV 흡수제, 0 내지 0.1%의 아인산염, 0 내지 1.25%의 페놀성 산화방지제, 0 내지 0.1%의 N,N-디알킬히드록실아민 및 선택적으로 0 내지 2.0%의 다른 입체 장애 아민을 함유한다. 최종 제제물에서 모든 첨가제 및 안료 농축물은 수지에 대한 중량%로 나타내었다.

순수한 안료 및 폴리프로필렌 (PROFAX<sup>R</sup>, Hercules)을 25% 안료 및 75% 수지의 비율로 고전단 혼합기 내에서 두 성분을 혼합하고, 생성된 수지/안료 혼합물을 Wabash 압축성형기 (모델 # 30-1515-4T3) 상에서 가압하여 얇은 쉬트로 만들고, 쉬트를 낮은 농도로 폴리프로필렌에 분산되도록 미세한 칩으로 나누는 것에 의해 안료 농축물을 제조하였다. 다르게는 낮은 농도로 섬유에 연속적으로 배합되기에 적당한 담체 수지 중의 안료 분산액으로 안료 농축물을 수득하였다.

폴리프로필렌, 0.05 내지 0.1% 아인산염, 0 내지 1.25% 페놀성 산화방지제, 0 내지 0.1% 디알킬히드록실아민, 0.05 내지 0.1% 칼슘 스테아레이트, 0 내지 1.25% UV 흡수제, 0 내지 1.25% 입체 장애 아민을 함유하는 제제물을 텀블 건조기에서 건조 배합하고, 475°F (246°C)에서 다목적 회전기 (24:1 L/D)가 장착된 Superior/MPM 1" 단축 압출기 상에서 압출하며, 물중탕에서 냉각하여 펠렛화하였다. 생성된 펠렛을 약 475°F (246°C)에서 41홀, 델타 컨피규레이션 (configuration) 방적 돌기로 고정된 HILLS Research 섬유 압출기 (모델 # REM-3P-24) 상에서 섬유로 방적하였다. 방적 타우를 3.2:1의 연신비로 연신시켜 615/41의 최종 데니어를 얻었다.

섬유 샘플을 이용하여 Lawson-Hemphill 섬유 분석 방적기 상에서 양말을 방적하고, 적당한 길이로 절단하여 89°C 블랙 패널 온도, 340nm에서 0.55 w/m<sup>2</sup> 및 50% 상대 습도 (Society of Automotive Engineers-SAE J 1885 실험 방법)에서 Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-O-meter에 노출시켰다.

섬유 샘플을 ASTM D 2244-79에 따라 반사 모드에 의해 Applied Color Systems 분광광도계 상에서 칼라 측정을 실시하였다. 동일하게, 그러나 개별적으로 섬유 샘플의 큰 파손에 대해 실험하였고, 파손 시간을 기록하였다.

본 발명의 화합물을 함유하는 샘플은 UV 광선의 악영향 효과에 대해 양호한 안정화 효능을 나타내었다.



실시예 80

실시예 79에서 제조된 프로필렌 섬유로 만든 다른 양말을 120℃에서 Blue M 강제 순환 오븐에 노출시켰다. 실시예 79에 주어진 기준에 의해 파손을 측정하였다. 큰 파손이 발생하는 시간이 길수록 더욱 효과적인 안정화제이다.

본 발명의 화합물을 함유하는 양말은 양호한 광 안정화 효과를 나타내었다.

실시예 81

필름 등급 폴리에틸렌을 약 10중량%의 실시예 51의 화합물 같은 실험 첨가제와 건조배합한 후, 200℃에서 용융합성하여 "마스터배치" 펠렛으로 성형하였다. 전체적으로 제제화된 "마스터배치" 펠렛을 폴리에틸렌 수지와 건조배합하여 의도하는 최종 안정화제 농축물을 얻었다. 전형적인 제제물은 0.05% 내지 2.0% 수준의 본 발명의 화합물, 0.05% 내지 0.5%의 칼슘 스테아레이트와 같은 금속 스테아레이트, 0% 내지 0.1%의 아인산염, 0% 내지 1.25%의 페놀성 산화방지제, 0% 내지 0.1%의 N,N-디알킬히드록실아민 및 선택적으로 0% 내지 2.0%의 입체 장애 아민을 함유한다. 이어, 안정화된 전체 제제 수지를 200℃에서 블로 성형시켜 DOLCI 필름 라인 상에서 150미크론 두께의 필름으로 만들었다.

블로 성형된 필름을 63℃ bpt, 분무 주기가 없는 0.34nm에서 0.35 w/m<sup>2</sup>에서 ASTM G26에 따라 Atlas Xenon-Arc WeatherOmeter에 노출시켰다. Instron 112 장력 측정기를 사용하여 연신시 어떠한 변화가 일어나는지 주기적으로 실험하였다. 필름의 연신% 손실을 측정하여 이 실험에서의 손상 정도를 측정하였다. 손실이 일어나는 시간이 길수록 더욱 효과적인 안정화제이다.

본 발명의 화합물의 혼합물을 함유하는 필름은 양호한 광안정화 효과를 나타내었다.

실시예 82

필름 등급 폴리에틸렌을 실시예 81에 기재된 바와 같이 실시예 51의 화합물 같은 실험 첨가제 약 10중량%과 건조배합한 후, 200℃에서 용융합성하여 전체적으로 제제화된 마스터배치 펠렛으로 성형하였다. 마스터배치 펠렛을 폴리에틸렌 수지와 건조배합하여 최종 안정화제 농축물을 얻었다. 이어, 전체적으로 제제화된 수지를 200℃에서 블로 성형시켜 DOLCI 필름 라인을 사용하여 150미크론 두께의 필름을 얻었다.

생성된 필름을 함석판 지지대 상의 그린하우스에 노출시켰다. 처리 과정은 보통의 지지대 상에 살충제를 적용한 것 (즉, 나트륨 N-메틸디티오카르바메이트, 6개월마다 VAPAM 및 1개월마다 SESMETRIN)을 포함한다. 잔류 연신%를 관측함으로써 효능을 측정하였다. 파손은 원 연신의 50% 손상이 일어나는 시간으로서 정의하였다.

본 발명의 화합물을 함유하는 필름은 살충제에 대하여 양호한 내성을 나타내었다.

실시예 83

실시예 81에서 기재된 바와 같이 제조된 마스터 배치 펠렛을 폴리에틸렌 수지와 건조 배합하여 최종 안정화제 농축물을 얻었다. 이어, 전체적으로 제제화된 수지를 200℃에서 블로성형시켜 DOLCI 필름 라인을 이용하여 25미크론 두께의 필름을 얻었다.

생성한 필름을 땅위에 노출시켜 농업용 멀치 (mulch) 필름 조건을 모의 실험하였다. 처리과정은 60g/m<sup>2</sup>에서 3일 동안 메틸 브로마이드 훈증제에 노출하는 것을 포함한다. 물리적 파손에 대한 시간을 관측하여 효능을 측정하였다.

본 발명의 화합물을 함유하는 필름은 훈증제에 대하여 양호한 내성을 나타내었다.

실시예 84

실시예 81에 기재된 바와 같이 그린하우스 필름 샘플을 제조하였다. 그러나 본 발명의 화합물 뿐만 아니라 금속 스테아레이트 또는 금속 산화물도 포함한다. 전형적인 제제물은 0.05 내지 2중량%의 본 발명의 입체 장애 아민, 칼슘 산화물과 같은 0.05 내지 0.5%의 금속 스테아레이트, 및 산화 아연 또는 산화 망간과 같은 0.05 내지 0.5%의 금속 산화물을 포함한다.

실시에 82에 기재된 바와 같이 효과를 관측하였다. 본 발명의 화합물을 함유하는 필름은 양호한 광안정화를 나타내었다.

#### 실시에 85

폴리프로필렌 섬유를 실시예 79에 기재된 바와 같이 제조하였다. 또한 본 발명의 화합물 뿐만 아니라 할로젠화 방염제도 제제물 내에 포함된다. 방염제는 트리스(3-브로모-2,2-비스(브로모메틸)프로필)포스페이트, 데카브로모디페닐 옥시드, 에틸렌 비스-(테트라브로모프탈이미드) 또는 에틸렌 비스-(디브로모-노르보난-디카르복시미드)이다.

실시에 79에 기재된 광안정화에 대한 기준을 이용하여 본 발명의 화합물을 함유하는 폴리프로필렌 섬유로부터 방적된 양말은 양호한 광안정화를 나타내었다.

#### 실시에 86

성형 등급 폴리프로필렌을 실험 첨가제와 건조 배합한 후, 용융 합성하여 펠렛화 하였다. 본 발명의 화합물 뿐만 아니라 방염제도 포함된다. 방염제는 트리스(3-브로모-2,2-비스(브로모메틸)프로필)포스페이트, 데카브로모디페닐 옥시드, 에틸렌 비스-(테트라브로모프탈이미드) 또는 에틸렌 비스-(디브로모-노르보난디카르복시미드)이다. 이어, 펠렛화하여 전체적으로 제제화된 수지를 Boy 50M 실험 사출 성형기를 이용하여 실험 시편으로 사출성형하였다.

실험 플라크를 금속 틀에 장착하고, 간헐적 명/암 주기 및 ASTM D 2244-79 실험 방법에 따라 물분사를 하는 Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer에 노출시켰다. 장력 특성 변화를 주기적 간격으로 관측함으로써 시편을 측정하였다. 실험에서의 파손은 장력 특성의 손실을 관측함으로써 측정하였다. 특성 손실이 일어나는 시간이 길수록 더욱 효과적인 안정화제이다.

본 발명의 화합물을 함유하는 실험 샘플은 양호한 광 안정화 특성을 나타내었다.

#### 실시에 87

실시에 76에 기재된 바와 같이 열가소성 올레핀 (TPO) 펠렛을 사출성형함으로써 성형 실험 시편을 제조하였다. 본 발명의 화합물 뿐만 아니라 방염제도 실험 시편에 포함된다. 방염제는 트리스(3-브로모-2,2-비스(브로모메틸)프로필)포스페이트, 데카브로모디페닐 옥시드, 에틸렌 비스-(테트라브로모프탈이미드) 또는 에틸렌 비스-(디브로모-노르보난디카르복시미드)이다.

본 발명의 입체 장애 아민을 함유하는 샘플은 양호한 광안정화 작용을 나타내었다.

#### 실시에 88

섬유 등급 폴리에틸렌을 합성하고, 실시예 82에 기재된 바와 같이 DOLCI 필름 라인을 이용하여 200℃에서 필름으로 블로 성형하였다. 본 발명의 화합물 뿐만 아니라 방염제도 포함된다. 방염제는 트리스(3-브로모-2,2-비스(브로모메틸)프로필)포스페이트, 데카브로모디페닐 옥시드, 에틸렌 비스-(테트라브로모프탈이미드) 또는 에틸렌 비스-(디브로모-노르보난디카르복시미드)이다.

실시에 82에 기재된 바와 같이 광안정화 작용을 실험하였을 때, 본 발명의 화합물을 함유하는 필름은 양호한 안정화 작용을 나타내었다.

#### 실시에 89

본 발명의 화합물, 안료 및 실시예 77에 기재된 바와 같은 다른 공첨가제를 함유하는 열가소성 올레핀 (TPO) 펠렛을 사출 성형함으로써 성형 실험 시편을 제조하였다.

실험 시편을 단일-팩 페이트계로 페인트칠하고 TPO/페인트 상호작용에 대해 실험하였다. 페인트칠 하기 전에 우선 실험 시편을 이소프로판올로 닦고, 공기 송풍하여 먼지를 제거하였다. 5분간 쬔 후, 시편을 접착 촉진제, 이어서 하도, 또 선택적으로 투명 도료로 피복시켰다. 이러한 각종 코팅의 전형적인 필름 두께는 0.1 내지 0.3mils의 접착 촉진제, 0.6 내지 0.8mils의 하도 및 1.2 내지 1.5mils의 투명 도료이다. 페인팅 후, 이 시편을 120℃에서 30분 동안 오븐에서 경화시켰다.

TPO/페인트 상호작용을 측정하기 위해 샘플을 하기와 같이 실험하였다: 초기 접착 실험에서는 투명 셀로판 접착 테이프를 사용하여 3mm 교차된 평행선 무늬를 넣은 페인트 표면에 대고; 습도 실험에서는, 페인트칠된 플라크를 98% 상대습도를 갖는 대기하에 38℃에서 240시간 동안 노출시켰다. ASTM D 714에 따라 육안 관찰에 의해 기포 정도를 측정하였다.

본 발명의 화합물을 함유하는 샘플은 상기 기준에 의해 측정하였을 때 양호한 TPO/페인트 상호작용을 나타내었다.

#### 실시예 90

##### 열가소성 엘라스토머

열가소성 엘라스토머로 알려진 일반적 부류의 수지 물질, 예컨대 스티렌과 부타디엔이나 이소프렌의 공중합체 및/또는 SBS, SEBS 및 SIS와 같은 에틸렌-코부틸렌을 본 발명의 화합물과 건조 배합하고 용융합성하여 펠렛화 하였다. 전형적인 제제물은 0.05% 내지 2.0% 수준의 본 발명의 화합물, 0.05% 내지 0.5%와 같은 칼슘 스테아레이트와 같은 금속 스테아레이트, 0% 내지 5%의 안료, 0.05% 내지 2.0% 수준의 UV 흡수제, 약 0.0% 내지 0.1%의 아인산염, 0.0% 내지 1.25%의 페놀성 산화방지제, 0.0% 내지 0.1%의 N,N-디알킬히드록실아민 및 선택적으로 0.0% 내지 2.0%의 입체 장애 아민 안정화제를 포함한다.

이어, 펠렛화되어 전체적으로 제제화된 수지를 블로 성형 또는 주조 압출하여 필름을 제조하거나; 사출성형하여 성형 제품을 제조하거나; 열변성시켜 성형 제품을 제조하거나; 압출시켜 와이어 및 케이블 하우징으로 제조하거나; 또는 회전 성형시켜 중공 (hollow) 제품으로 제조하는 것과 같은 유용한 제품으로 가공된다.

본 발명의 화합물을 함유하는 물질은 UV 광선 및 열 노출시 악화 효과에 대해 안정성을 나타내었다.

#### 실시예 91

본 발명의 화합물 뿐만 아니라 유기 안료를 부가적으로 함유하는 실시예 90에 따라 제조된 제품은 화학광선 및 열 노출시 악화 효과에 대해 안정성을 나타내었다.

#### 실시예 92

본 발명의 화합물 뿐만 아니라 네오펜탄테트라일 테트라키스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 옥타데실 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 1,2-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일)히드라진, 칼슘 [비스(모노에틸 3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질)-포스포네이트], 1,3,5-트리스(3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트 및 1,3,5-트리스(3-히드록시-4-삼차부틸-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이로 이루어진 군으로부터 선택된 입체 장애 페놀성 산화방지제를 부가적으로 함유하는 실시예 90에 따라 제조된 제품은 화학광선 및 열 노출시 악화 효과에 대해 안정성을 나타내었다.

#### 실시예 93

본 발명의 화합물 뿐만 아니라 트리스(2,4-디삼차부틸페닐)포스파이트, 비스(2,4-디삼차부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트, 2,2',2"-니트릴로[트리에틸-트리스(3,3',5,5'-테트라-삼차부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트], 테트라키스(2,4-디-부틸페닐) 4,4'-비페닐렌디포스포나이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 2,2'-에틸리덴비스(2,4-디-삼차부틸페닐) 플로오로포스파이트 및 2-부틸-2-에틸프로판-1,3-디일-2,4,6-트리삼차부틸페닐 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 유기인 안정화제를 부가적으로 함유하는 실시예 90에 따라 제조된 제품은 화학광선 및 열 노출시 악화 효과에 대해 안정성을 나타내었다.

#### 실시예 94

본 발명의 화합물 뿐만 아니라 5,7-디-삼차부틸-3-(3,4-디메틸페닐)-2H-벤조푸란-2-온의 벤조푸란 안정화제를 부가적으로 함유하는 실시예 90에 따라 제조된 제품은 UV 광선 및 열 노출시 악화 효과에 대해 안정성을 나타내었다.

#### 실시예 95

본 발명의 화합물 뿐만 아니라 N,N-디(수소화 수지)아민을 직접 산화시켜 제조된 N,N-디알킬히드록실아민인 디알킬히드록시아민 안정화제를 부가적으로 함유하는 실시예 90에 따라 제조된 제품은 화학광선 및 열 노출시 악화 효과에 대해 안정성을 나타내었다.

#### 실시예 96

본 발명의 화합물 뿐만 아니라 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘 및 숙신산의 중축합 생성물, N,N',N'',N'''-테트라키스[4,6-비스(부틸-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)아미노-s-트리아진-2-일]-1,10-디아미노-4,7-디아자데칸, 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘) 및 2,4-디클로로-6-삼차옥틸아미노-s-트리아진의 중축합 생성물, 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘) 및 2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진의 중축합 생성물, 2,2,6,6-테트라메틸리페리딘-4-일옥타데카노에이트, 3-도데실-1-(1-아세틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)피롤리딘-2,5-디온, 1,3,5-트리스{N-시클로헥실-N-[2-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-3-온-4-일)에틸]아미노}-s-트리아진, 폴리[메틸 3-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일옥시)프로필]실록산, 2,4-디클로로-6-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노-s-트리아진 및 2,2'-에틸렌-비스{[2,4-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노-s-트리아진-6-일]아미노-트리메틸렌아미노}의 중축합 생성물로 이루어진 군으로부터 선택된 입체 장애 아민 안정화제를 부가적으로 함유하는 실시예 90에 따라 제조된 제품은 화학광선 및 열 노출시 악화 효과에 대해 안정성을 나타내었다.

#### 실시예 97

본 발명의 화합물 뿐만 아니라 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아디페이트, 비스(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아디페이트, 비스(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 및 1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 옥타데카노에이트로 이루어진 군으로부터 선택된 다른 N-히드로카르빌옥시 치환된 입체 장애 아민을 부가적으로 함유하는 실시예 90에 따라 제조된 제품은 화학광선 및 열 노출시 악화 효과에 대해 안정성을 나타내었다.

#### 실시예 98

본 발명의 화합물 뿐만 아니라 2-(2-히드록시-3,5-디- $\alpha$ -큐밀페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3,5-디삼차아미틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3- $\alpha$ -큐밀-5-삼차옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2,4-디-삼차부틸페닐 3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 2-히드록시-4-n-옥틸옥시벤조페논 및 2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6-(2-히드록시-4-옥틸옥시-페닐)-s-트리아진으로 이루어진 군으로부터 선택된 o-히드록시페닐-2H-벤조트리아졸, 히드록시페닐 벤조페논 또는 o-히드록시페닐-s-트리아진 UV 흡수제를 부가적으로 함유하는 실시예 90에 따라 제조된 제품은 UV 광선 및 열 노출시 악화 효과에 대해 안정성을 나타내었다.

#### 실시예 99

입체 장애 아민 실험 안정화제를 상업적으로 구입가능한 폴리에스테르 폴리올 (DESMOPHEN<sup>®</sup> 670-80) 및 상업적으로 구입가능한 이소시아누레이트 (DESMODUR<sup>®</sup> N-3390)를 기초로 하는 2-성분 폴리에스테르 우레탄 도료에 전체 수지 고형분에 대하여 2중량%의 수준으로 혼입하였다. 도료계를 전체 수지 고형분을 기준으로 0.015% 디부틸 주석 라우레이트로 촉매화시켰다.

각각의 도료 제제물을 약 4"×6"의 투명 유리 슬라이드 상에 약 2밀리 (0.002")의 필름 두께로 세 벌 도포하였다.

이 세 벌의 유리 플레이트를 하기와 같이 가공하였다:

플레이트 1- 180°F (82°C)에서 30분간 베이킹; 실온에서 노화; 및 매일 관찰

플레이트 2- 공기 건조 (대기 경화); 실온에서 노화; 및 매일 관찰

플레이트 3- 하루동안 공기 건조; 120°F (49°C) 오븐에서 노화; 매일 관찰 및 120°F (49°C)에서 노화

0 시간부터 출발하여 모든 플레이트의 외형을 관찰하여 코팅 내에 흐림의 생성 및 코팅 표면상의 상출을 측정하였다. 4일 간의 관측 결과를 하기에 나타내었다.

### 플레이트 1

| 샘플 * | 0      | 1일  | 2일  | 3일  | 4일  | 18개월 |
|------|--------|-----|-----|-----|-----|------|
| A    | 투명     | 투명  | 투명  | 투명  | 투명  | 투명   |
| B    | 약간 헤이즈 | 헤이즈 | 헤이즈 | 헤이즈 | 헤이즈 | 헤이즈  |
| C    | 투명     | 투명  | 투명  | 투명  | 투명  | 투명   |

### 플레이트 2

| 샘플 * | 0      | 1일  | 2일  | 3일  | 4일  | 18개월 |
|------|--------|-----|-----|-----|-----|------|
| A    | 투명     | 투명  | 투명  | 투명  | 투명  | 투명   |
| B    | 약간 헤이즈 | 헤이즈 | 헤이즈 | 헤이즈 | 헤이즈 | 헤이즈  |
| C    | 투명     | 투명  | 투명  | 투명  | 투명  | 투명   |

### 플레이트 3

| 샘플 * | 0      | 1일  | 2일  | 3일  | 4일  | 18개월 |
|------|--------|-----|-----|-----|-----|------|
| A    | 투명     | 투명  | 투명  | 투명  | 투명  | 투명   |
| B    | 약간 헤이즈 | 헤이즈 | 헤이즈 | 헤이즈 | 헤이즈 | 헤이즈  |
| C    | 투명     | 투명  | 투명  | 투명  | 투명  | 투명   |

\*A는 불안정하다.

B는 2중량%의 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 (TINUVIN<sup>R</sup> 123)을 함유한다.

C는 실시예 2의 화합물인 2중량%의 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트를 함유한다.

이러한 테이타는 입체 장애 아민의 1-위치에 결합된 기에 히드록시 잔기를 갖는 본 발명의 화합물이 상기 히드록시 잔기가 존재하지 않는 선행 기술의 화합물로는 달성되지 못한 우수한 용해성 및 폴리에스테르 우레탄 코팅에 대한 상용성을 제공한다

만약 본 발명의 화합물이 가용성이고, 이러한 특별한 투명 도료에 상용성이면 다른 수치계에서도 분명히 상용성이며 가용성임을 경험상 알 수 있다.

### 실시예 100

실시에 99에 기재된 약 50ml의 동일하게 안정화되어 제제화된 2-성분 투명 도료를 밀봉된 4온스 병에 넣어 겔화시켰다. 고화 후, 고화된 코팅의 투명 정도를 관찰하였다. 불투명도 또는 흐림 정도는 입체 장애 아민 안정화제 및 제제화된 도료 사이의 비상용성을 나타낸다.

병속에서 고화된 도료

| 샘플 * | 0  | 1일 | 2일 | 18개월 |
|------|----|----|----|------|
| A    | 투명 | 투명 | 투명 | 투명   |
| B    | 투명 | 흐림 | 흐림 | 흐림   |
| C    | 투명 | 투명 | 투명 | 투명   |

\*A는 불안정하다.

B는 2중량%의 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 (TINUVIN<sup>®</sup> 123)을 함유한다.

C는 실시에 2의 화합물인 2중량%의 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트를 함유한다.

이러한 테이타는 입체 장애 아민의 1-위치에 결합된 기에 히드록시 잔기를 갖는 본 발명의 화합물이 상기 히드록시 잔기가 존재하지 않는 선행 기술의 화합물로는 달성되지 못한 우수한 용해성 및 폴리에스테르 우레탄 도료에 대한 상용성을 제공한다라는 것을 나타낸다.

#### 실시에 101

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-[9-(메톡시카르보닐)노나노일옥시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

실시에 16A에서 제조된 화합물을 크실렌에서 1당량 이상의 디메틸 세바케이트 및 촉매량의 리튬 아미드와 반응시킴으로써 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시에 102

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-[5-(메톡시카르보닐)펜타노일옥시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

디메틸 세바케이트를 동량의 디메틸 아디페이트로 대체하여 실시에 101의 방법에 의해 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시에 103

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-[3-(메톡시카르보닐)프로피오닐옥시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

디메틸 세바케이트를 동량의 디메틸 숙시네이트로 대체하여 실시에 101의 방법에 의해 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시에 104

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-[4-(메톡시카르보닐)부티릴옥시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

디메틸 세바케이트를 동량의 디메틸 글루타레이트로 대체하여 실시에 101의 방법에 의해 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시에 104A

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-[5-(메톡시카르보닐)펜타노일옥시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-[4-메톡시카르보닐]부티릴옥시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물

디메틸 세바케이트 대신 동량의 DBE-2 이가 염기 에스테르 (DuPont<sup>R</sup>)를 이용하여 실시예 101를 반복하였다.

#### 실시예 104B

1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-[5-(메톡시카르보닐)펜타노일옥시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-[4-메톡시카르보닐]부티릴옥시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물

디메틸 세바케이트 대신 동량의 DBE-3 이가 염기 에스테르 (DuPont<sup>R</sup>)를 이용하여 실시예 101를 반복하였다.

#### 실시예 105

4-히드록시-1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 메톡시로 말단처리된 축합 생성물

거의 동일한 몰량의 실시예 16A에서 제조된 화합물과 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 반응시킨 후 과량의 메탄올과 반응 시킴으로써 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 106

4-히드록시-1-(2-히드록시에톡시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 메톡시로 말단처리된 축합 생성물

거의 동일한 몰량의 실시예 70에서 제조된 화합물과 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 반응시킨 후 과량의 메탄올과 반응 시킴으로써 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 107

4-히드록시-1-(2-히드록시-1-페네통시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 메톡시로 말단처리된 축합 생성물

거의 동일한 몰량의 실시예 74에서 제조된 화합물과 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 반응시킨 후 과량의 메탄올과 반응 시킴으로써 표제 화합물을 제조하였다.

#### 실시예 108

2-성분 아크릴성 우레탄 투명 도료의 안정화

입체 장애 아민 실험 안정화제를 실시예 99에 기재된 바와 같이 2-성분 아크릴성 우레탄 도료에 혼입하였다. 이 계를 전체 수지 고형분에 대하여 0.02중량%의 디부틸주석 디라우레이트로 촉매화하였다. 2-성분 도료의 아크릴성 폴리올 부분에 적당한 수준으로 안정화제를 부가한 후 도포 전에 즉시 이소시아네이트 성분과 배합하였다.

강철 패널 3"×4"을 전착 하도페로 하도피복한 다음 담청색 금속 하도로 피복시킨 후, 안정화된 투명 도료로 피복시켰다. 하도를 1.0mil (25미크론) 건조 필름 두께로 분무 도포하고, 안정화된 투명 도료를 2.0mils (50미크론)의 건조 필름 두께로 도포하였다. 코팅은 공기 건조하고 2주 동안 노화시켰다. 이어 패널을 하기 조건하에서 Xenon-Arc Weather-Ometer에 노출시켰다.

Cam 180 주기: 40분 광선 만; 20분 광선 및 정면 분무; 60분 광선 만; 60분 암 및 후면 분무 농축물.

램프 필터는 quartz inner/borosilicate S outer이다.

조사도: 0.45와트/m<sup>2</sup>.

노출전 및 노출시키는 동안 500시간 간격으로 20°광택도를 측정하였다.

고 광택 유지가 바람직하다.

| 샘플 * | 20° 광택 유지 % |         |          |
|------|-------------|---------|----------|
|      | 4500 시간     | 8500 시간 | 12000 시간 |
| A    | 17          | -       | -        |
| B    | 60          | 22      | -        |
| C    | 47          | 17      | -        |
| D    | 34          | 22      | -        |
| E    | 41          | 23      | -        |
| F    | 75          | 45      | 28       |
| G    | 77          | 45      | 27       |

\*A는 불안정하다.

B는 1중량%의 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 (TINUVIN<sup>R</sup> 123)을 함유한다.

C는 실시예 2의 화합물인 0.9중량%의 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트를 함유한다.

D는 1.04중량%의 2,4-비스[N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-N-부틸아미노]-6-(2-히드록시에틸아미노)-s-트리아진을 함유한다.

E는 1.01중량%의 실시예 12의 화합물을 함유한다.

F는 2중량%의 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 (TINUVIN<sup>R</sup> 123)을 함유한다.

G는 실시예 2의 화합물인 1.8중량%의 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트를 함유한다.

이러한 데이터는 본 발명의 히드록시 치환된 화합물이 동일한 물 농도에서 NOR 화합물에 상당한 20°광택 유지치를 제공한다는 것을 나타낸다.

#### 실시예 109

##### 2-성분 아크릴성 우레탄 투명 도료의 안정화

실시예 108에서 제조된 투명 도료를 약 25미크론의 건조 필름 두께로 1" 실리콘 디스크에 스핀 코팅에 의해 도포하였다. 각 디스크의 초기 광학 필름 두께를 Zeiss 간섭계를 이용하여 측정하였다. 이어, 디스크를 하기 조건 하에 Xenon-Arc Weather-O-meter에서 노출시켰다:

Cam 180 주기: 40분 광선 만; 20분 광선 및 정면 분무; 60분 광선 만; 60분 암 및 후면 분무 농축물.

램프 필터는 quartz inner/quartz S outer이다.



조사도: 0.55와트/m<sup>2</sup>.

광학 필름 두께를 250시간 마다 재측정하고, 각각의 제제물에 대한 필름 손실을 측정하였다. 3972 및 5561시간 후의 풍화에 의한 필름 손실을 하기 표에 요약하였다. 필름 손실치가 작을수록 바람직하다.

| 샘플 * | 필름 손실(미크론 단위) |         |
|------|---------------|---------|
|      | 3972 시간       | 5561 시간 |
| A    | 23.3          | 완전 침식   |
| B    | 6.9           | 16.3    |
| C    | 6.7           | 17.8    |
| D    | 6.3           | 14.3    |
| E    | 5.9           | 12.4    |
| F    | 6.5           | 16.1    |
| G    | 6.6           | 16.7    |

\*A는 불안정하다.

B는 1중량%의 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 (TINUVIN<sup>R</sup> 123)을 함유한다.

C는 실시예 2의 화합물인 0.9중량%의 비스[1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]세바케이트를 함유한다.

D는 1.04중량%의 2,4-비스[N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-N-부틸아미노]-6-(2-히드록시에틸아미노)-s-트리아진을 함유한다.

E는 1.01중량%의 실시예 12의 화합물을 함유한다.

F는 0.78중량%의 1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘을 함유한다.

G는 실시예 16A의 화합물인 0.56중량%의 1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘을 함유한다.

이러한 데이터는 본 발명의 히드록시 치환된 화합물이 동일한 물 농도에서 NOR 화합물에 상당한 내침식성을 제공한다는 것을 나타낸다.

## 실시예 110

### 플라스틱 기재 상의 코팅

비염기성 입체 장애 아민의 주요 용도는 플라스틱 기재 상에 도포된 자동차용 코팅의 보호이다. 그러나 많은 저분자량의 비반응성 광 안정화제는 건조 및 경화하는 동안 플라스틱 기재 상으로 이동한다. 따라서, 광 안정화제의 상당 부분이 코팅으로부터 기재속으로 손실되므로 상기 코팅의 보호에 효과적이지 못하다.

코팅을 도포 및 경화시키는 동안 입체 장애 아민 안정화제의 이동 범위는 플라스틱 기재 상에 도포된 경화 투명 도료 중의 입체 장애 아민 농도 대 유리 또는 강철과 같은 비-투과성 기재 상에 도포된 동일한 투명 도료 중의 입체 장애 아민 농도를 비교하여 측정하였다.

실험 중의 입체 장애 아민 안정화제를 자동차용 플라스틱 기재 용도로 유용한 유연성 열고정 아크릴/멜라민 투명 도료에 혼입하였다. 입체 장애 아민을 전체 수지 고형분에 대하여 1.5중량%의 수준으로 혼입하였다.

각각의 도료 제제물을 자동차 등급 RIM (Reacting Injection Molded) 기재 및 TPO (열가소성 폴리올레핀) 상에 자동 분무 기구에 의해 도포하였다. 두 기재 모두 4"×12" 플라크로 성형하였다. 각각의 도료를 약 2.0mils (50미크론)의 건조 필름 두께로 도포하였다. 도료는 250°F (121°C)에서 20분간 베이킹하여 경화되었다.

각각의 도료 제제물의 세 가지 샘플을 각 기재로부터 제거하고 미세한 분말로 분쇄하였다. 각 샘플의 공지량을 톨루엔 환류하에 밤새 추출하였다. 존재하는 입체 장애 아민을 공지의 부피로 희석시키는 것에 의해 정량 분석하고, HPLC 또는 SFC 크로마토그래피에 의해 분석하였다. 각 실험 안정화제 화합물의 도표를 작성하였다. 각 추출된 도료의 입체 장애 아민 함량을 이 방법에 의해 측정하였다.

-O-E-OH 잔기에 의해 N-원자 상이 치환된 본 발명의 입체 장애 아민 화합물을 그러한 히드록실 잔기가 없는 상응하는 -NOR 화합물과 비교할 때, 플라스틱 기재 상에 도포된 투명 도료에 본 발명의 입체 장애 아민의 회수 %가 높을수록 본 발명의 입체 장애 아민 안정화제가 플라스틱 기재로 덜 이동하게 되어 그러한 플라스틱 기재 상에 도포된 투명 도료를 양호하게 안정화시킬 수 있다.

### 실시예 111

#### 수용성 목재 니스 안정화

수용성 도료는 자동차용 하도, 산업용 도료 및 상품용 도료를 포함하는 각종 응용에 이용되는 중요한 도료를 포함한다. 이러한 도료는 착색되거나 또는 투명할 수 있다. 또한 외부 노출시 특성을 유지하도록 일반적으로 광안정화제에 의존하는 고형분 제제물이 많아지고 공용매의 수준이 낮아지는 경향이 있다. 그러한 공용매 (주로, 물)에서 안정화제의 높은 용해도가 필요하며 또는 실제로 물에 용해되어야 한다.

실험 안정화제를 공용매 배합물에 예비 용해시킴으로써 수용성 현탁액에 혼입하였다. 수용성 현탁액은 상업적으로 구입가능한 아크릴/우레탄 수소화물 수지이다. 공용매 배합물은 TEXANOL<sup>R</sup> (2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, Texaco) 및 ARCOSOLVE<sup>R</sup> TPM (트리프로필렌 글리콜 메틸 에테르, AtlanticRichfield)의 1:1 혼합물이다.

0.45g의 실험 안정화제를 10g의 공용매 배합물에 예비 용해시킨 후, 하기 조성물에 혼입하였다:

|   | ppw   |
|---|-------|
| FLEXTHANE <sup>®</sup> 630 ( 공기 제품 )    | 100.0 |
| Foamaster VF                            | 0.1   |
| 물                                       | 10.0  |
| TEXANOL/ARCOSOLVE/ 입체 장애 아민             | 10.5  |
| UV 흡수제 (TINUVIN <sup>®</sup> 1130, 시바 ) | 1.2   |
| BYK 346                                 | 0.5   |
| MICHEMLUBE <sup>®</sup> 162             | 2.0   |

각 도료를 목판 및 송판 6"×6" 부분 위에 브러쉬 도포하였다. 도포되는 도료의 중량은 도포 전 및 후의 도료 및 브러쉬 중량을 측정하고 각 부분에 도포되는 도료의 중량을 동일하게 하였다.

도포된 판 부분을 대기 온도에서 2주간 건조한 후, 외관, 광택도 및 Hunter L\*, a\* 및 b\* 칼라를 측정하였다. 이 부분을 남부 플로리다에서 45°각도 선반위에 6개월간 노출시키고 외관, 광택도, 칼라 변화 또는 분해 또는 박리의 조짐을 평가하였다.

-O-E-OH 잔기에 의해 N-원자 상이 치환된 본 발명의 입체 장애 아민 화합물은 히드록실 잔기가 없는 상응하는 -NOR 화합물보다 외관, 광택 유지도, 칼라 변화 및 박리에 대한 우수한 안정화 효과를 제공하였다.

### 실시예 112

## 착색된 자동차용 OEM 베이트 도료의 안정화

안료 레드 177 및 운모의 혼합물로 착색된 하도를 전체 베이스 고형분 (안료+수지)에 대하여 1중량%의 입체 장애 아민 안정화제로 안정화시켰다. 하도 도료를 하도처리된 4"×12" 강철 패넬에 1mil (25미크론)의 건조 필름 두께로 분무 도포한 후, 그 위에 고형분이 높은 상업적으로 구입가능한 자동차용 투명 도료를 도포하였다. 도포된 패넬을 250°F (121°C)에서 30분 동안 오븐에서 경화시켰다. 이어, 패넬을 하기 조건하에서 Xenon-Arc Weather-Ometer에 노출시켰다.

Cam 180 주기: 40분 광선 만; 20분 광선 및 정면 분무; 60분 광선 만; 60분 암 및 후면 분무 농축물.

램프 필터는 quartz inner/borosilicate S outer이다.

조사도: 0.55와트/m<sup>2</sup>.

노출전 및 3000시간의 노출후 20°광택도, 이미지 차이, Hunter Color Space Values (L\*, a\*, b\* 및 ΔE)를 측정하였다.

-O-E-OH 잔기에 의해 N-원자 상이 치환된 본 발명의 입체 장애 아민 화합물은 히드록실 잔기가 없는 상응하는 -NOR 화합물보다 이미지의 차이, 광택도 및 칼라 변화에 대한 내성에 있어서 양호한 안정화 효과를 제공하였다.

### 실시예 113

#### ABS 성형 용도

스티렌 단량체와 아크릴로니트릴의 공중합, 스티렌 단량체와 부타디엔의 공중합으로부터 유도되고, 일반적으로 ABS로 알려진 공중합체의 혼합물로 구성된 열가소성 물질을 본 발명의 화합물과 배합하고 용융합성하여 펠렛화하였다. 전형적인 제제물은 0.05% 내지 0.2% 수준의 본 발명의 화합물, 0.05% 내지 0.5%의 칼슘 스테아레이트와 같은 금속 스테아레이트, 0% 내지 5%의 안료, 0.05% 내지 2.0%의 UV 흡수제, 0.0% 내지 0.1%의 아인산염, 0.0% 내지 1.25%의 페놀성 산화방지제, 0.0% 내지 0.1%의 N,N-디알킬히드록실아민 및 선택적으로 0.0% 내지 2.0% 수준의 입체 장애 아민 안정화제를 함유할 수 있다.

펠렛화하여 전체적으로 제제화된 수지는 쉬트, 필름, 프로필 및 파이프를 압출되거나; 병으로 성형되거나; 성형 제품으로 사출 성형되거나; 성형 제품으로 열성형되거나; 또는 중공 제품으로 회전 성형되는 것과 같이 유용한 제품으로 가공된다.

본 발명의 화합물을 함유하는 물질은 UV 광선 및 열 노출시 유해 효과에 대해 안정성을 나타내었다.

### 실시예 114

#### pK<sub>a</sub>치

수불용성 물질의 pK<sub>a</sub>치를 측정하기 위해 공지의 pK<sub>a</sub>치를 갖는 유기 참고 물질을 물 속에서 비수용성으로 적정하였다. 반 (half) 중화 포텐셜 (HNP) 대 공지된 참고 물질의 수성 pK<sub>a</sub>치를 플롯팅하였다. 실험 물질의 HNP를 측정하고, 확장 플롯팅하여 실험 물질의 상응하는 pK<sub>a</sub>치를 찾아내었다. 그러한 유기 참고 물질은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘; 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘; 1-히드록시에틸-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘; 트리아세톤아민 및 N-메틸아닐린을 포함한다.

구조적으로, 적어도 외면적으로 본 발명의 실험 물질에 관련되고, 물 및 1:1 아세토니트릴:클로로포름 가용성인 참고물질을 비수용성 적정 (1:1 아세토니트릴:클로로포름 용매 및 0.1N 과염소산/디옥산 적정제)계에서 눈금 플롯팅하는 것에 사용하였다. 약 0.5밀리당량의 실험 물질을 적정 비이커에 측량하였다. 30ml의 아세토니트릴을 부가하여 샘플을 용해시켰다. 적정하기 전에 30ml의 클로로포름을 부가하였다. 적정을 실시하고, HNP를 결정하였다. 참고 전극에 대한 전해물은 2-(아미노메틸)피리딘이다. 평형이 되도록 전해물로 충전한 후, 2시간 동안 용매 계에서 전극을 세워두었다. 모든 샘플을 두 번 실험하였다. pK<sub>a</sub>치를 하기 표에 나타내었다.

| 샘플 * | HPN (mv) | pK <sub>a</sub> 계산치 |
|------|----------|---------------------|
| I    | 523      | 3.9                 |
| II   | 436      | 4.9                 |
| III  | 513      | 3.8                 |
| IV   | --       | 4.6                 |
| V    | --       | 3.8                 |
| VI   | --       | 4.8                 |

\* I 는 실시예 73의 화합물이다.

II는 1-시클로헥실옥시-4-옥타데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이다.

III은 실시예 2의 화합물이다.

IV는 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트이다.

V는 실시예 50의 화합물이다.

VI은 2,4-비스[N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-클로로-s-트리아진과 N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민의 반응 생성물이다.

각각의 화합물이 피페리딘의 1-위치가 -O-R기 또는 -O-E-OH기에 의해 치환되는 것만 다른 관련된 화합물의 짝에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 -O-E-OH 화합물은 상기 본 발명의 화합물이 선행 기술의 N-OR 화합물보다 낮은 염기도를 갖는 것에 의해 구별되는 특별히 작은 pK<sub>a</sub>치를 갖는다.

실시예 77에서 주어진 결과를 살펴보면 작은 염기도와 작은 pK<sub>a</sub>치를 갖는 본 발명의 화합물이 선행기술의 N-OR 화합물에 비해 페인트칠한 열가소성 폴리올레핀 (TPO) 상의 페인트 손실을 방지하는 것에 있어서 우수한 효능을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

#### 실시예 115

##### 방염성

섬유 등급 폴리프로필렌을 실험 첨가제와 건조 배합한 후, 234℃ (450°F)에서 용융합성하여 펠렛화하였다. 모든 제제물은 부가적으로 용융 가공 안정화 계를 포함한다. 이어, 펠렛화하여 전체적으로 제제화된 수지를 246℃ (475°F)에서 Hills laboratory model 섬유 압출기를 이용하여 섬유로 방적하였다. 41 필라멘트의 방적 타우를 1:3.2의 비로 연신시켜 615/41의 최종 데니어를 얻었다.

섬유를 Lawson-Hemphill 분석 방적기 상에서 양말로 방적하였다. 각 샘플 10개를 NFPA701-1996 Vertical 연소 방법으로 실험하였다. 방적된 양말의 방염 후 소화 시간을 초단위로 나타낸 것을 "방염후"로 하였다. 방염제를 함유하지 않는 대조군 샘플에 비해 방염 후 시간이 작을수록 효과적인 방염제이다. 물질로부터의 방울의 연소 시간 및 무게 손실도 측정하였다. 이 데이터는 본 발명의 NOR HALS 가 방염제로서 효과적이라는 것을 나타낸다.

| 첨가제               | 방염 후(s) | 방울 연소(s) | 중량 손실<br>(%) |
|-------------------|---------|----------|--------------|
| 대조군, FR 없음        | 32      | >50      | 63           |
| 실시예 73의 화합물, 1.0% | 0.5     | 12.5     | 36           |

#### 실시예 116

폴리프로필렌 두꺼운 부위의 방염성

성형 등급 폴리프로필렌을 실험 첨가제와 배합한 후, 용융 합성하여 펠렛화 하였다. 본 발명의 화합물 뿐만 아니라 할로겐 화 방염제도 제제물 안에 포함된다. 전형적인 제제물은 본 발명의 화합물 및 하기와 같은 방염제를 포함한다:

트리스(3-브로모-2,2-비스(브로모메틸)프로필)포스페이트 (FMC PB370);

비스페놀 A의 비스(2,3-디브로모프로필 에테르) (PE68);

데카브로모디페닐옥시드 (DBDPO);

에틸렌 비스테트라브로모프탈이미드 (SATEX BT-93);

에틸렌 비스-디브로모노르보난디카르복시미드 (SATEX BN-451).

다른 제제물은  $Sb_2O_3$  뿐만 아니라 브롬화 방염제를 함유할 수 있다. 다른 제제물은 에틸렌 디아민 디포스페이트 (EDAP) 와 같은 방염제를 기초로 한 인을 함유할 수 있다. 이어 펠렛화되어 전체적으로 제제화된 수지를 Wabash 압축 성형기를 이용하여 실험 시편으로 압축하였다.

UL-94 수직 연소 조건하에서 실험 플라크를 실험하였다. 최소 3개를 실험하였다. 제 1 및 제 2 방염후 실험 샘플이 소화 되는 평균시간을 초단위로 기록하였다. 방염시간이 작을수록 방염성이 효과적이다. 본 발명의 화합물은 단독으로 실험된 할로겐화 또는 인 방염제의 방염성을 향상시켰다.

#### 실시예 117

TPO 두꺼운 부위의 방염성

본 발명의 화합물을 함유하는 열가소성 올레핀 (TPO) 펠렛을 사출 성형하여 성형된 실험 시편을 제조하였다. 또한 TPO 제제물은 안료, 페놀성 산화방지제, 아인산염 또는 히드록실아민, 금속 스테아레이트, 자외선 흡수제 (UVA) 또는 입체 장애 안정화제 (HALS) 또는 UV 흡수제 및 입체 장애 아민 안정화제의 혼합물을 함유할 수 있다.

본 발명의 화합물 뿐만 아니라 할로겐화 방염제도 제제물에 포함된다. 전형적인 제제물은 본 발명의 화합물 및 다음과 같은 방염제를 함유할 수 있다:

트리스(3-브로모-2,2-비스(브로모메틸)프로필)포스페이트 (FMC PB370);

비스페놀 A의 비스(2,3-디브로모프로필 에테르) (PE68);

데카브로모디페닐옥시드 (DBDPO);

에틸렌 비스테트라브로모프탈이미드 (SATEX BT-93);

에틸렌 비스-디브로모노르보난디카르복시미드 (SATEX BN-451).

다른 제제물은  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  뿐만 아니라 브롬화 방염제를 함유할 수 있다. 다른 제제물은 에틸렌 디아민 디포스페이트 (EDAP) 와 같은 방염제를 기초로 한 인을 함유할 수 있다.

UL-94 수직 연소 조건하에서 실험 플라스크를 실험하였다. 최소 3개를 실험하였다. 제 1 및 제 2 방염후 실험 샘플이 소화 되는 평균시간을 초단위로 기록하였다. 본 발명의 화합물은 단독으로 실험된 할로겐화 또는 인 방염제의 방염성을 향상시켰다.

#### 실시예 118

방염성 ABS 성형 제품에서의 광 안정화

성형 등급 ABS를 실험 첨가제와 함께 건조 배합한 후, 펠렛으로 용융합성하였다. 본 발명의 화합물 뿐만 아니라 하기의 물질로부터 선택된 방염제도 포함된다.

트리스(3-브로모-2,2-비스(브로모메틸)프로필)포스페이트;

데카브로모디페닐 옥시드;

에틸렌 비스(테트라브로모프탈이미드); 및

에틸렌 비스(디브로모노르보난디카르복시미드).

이어 펠렛화되어 전체적으로 제제화된 수지를 BOY 50M 실험실 모델 사출성형기를 이용하여 실험 시편으로 사출성형하였다. 다른 제제물은 안티몬 삼산화물 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 뿐만 아니라 브롬화 방염제를 함유할 수 있다. 다른 제제물은 에틸렌 디아민 디포스페이트 (EDAP)와 같은 방염제를 기초로 한 인을 함유할 수 있다.

실험 플라스크를 금속 틀에 장착하고, 간헐적 명/암 주기 및 ASTM G26 실험 방법에 따라 물분사를 하는 Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer에 노출시켰다. 시편을 장력 특성의 변화 및 칼라 변화를 주기적 간격으로 측정하였다. 특성 손실이 일어나는 시간이 길수록 또  $\Delta E$ 에 의해 측정되는 칼라 변화가 작을수록 더욱 효과적인 안정화계이다.

본 발명의 화합물을 함유하는 실험 샘플은 가속 풍화를 거치는 동안 양호한 장력 특성 유지 및 최소의 칼라 변화를 나타내었다.

#### 실시예 119

방염성 HIPS 성형 제품에서의 광 안정화

성형 등급 고충격 폴리스티렌을 실험 첨가제와 건조배합할 후, 펠렛으로 용융합성하였다. 본 발명의 화합물 뿐만아니라 하기의 물질로부터 선택된 방염제도 포함된다:

트리스(3-브로모-2,2-비스(브로모메틸)프로필)포스페이트;

데카브로모디페닐 옥시드;

에틸렌 비스(테트라브로모프탈이미드); 및

에틸렌 비스(디브로모노르보난디카르복시미드).

이어 펠렛화되어 전체적으로 제제화된 수지를 BOY 50M 실험실 모델 사출성형기를 이용하여 실험 시편으로 사출성형하였다. 다른 제제물은 안티몬 삼산화물 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 뿐만 아니라 브롬화 방염제를 함유할 수 있다. 다른 제제물은 에틸렌 디아민 디포스페이트 (EDAP)와 같은 방염제를 기초로 한 인을 함유할 수 있다.

실험 플라스크를 금속 틀에 장착하고, 간헐적 명/암 주기 및 ASTM G26 실험 방법에 따라 물분사를 하는 Atlas Ci65 Xenon Arc Weather-Ometer에 노출시켰다. 시편을 장력 특성의 변화 및 칼라 변화를 주기적 간격으로 측정하였다. 특성 손실이 일어나는 시간이 길수록 또  $\Delta E$ 에 의해 측정되는 칼라 변화가 작을수록 더욱 효과적인 안정화제이다.

본 발명의 화합물을 함유하는 실험 샘플은 가속 풍화를 거치는 동안 양호한 장력 특성 유지 및 최소의 칼라 변화를 나타내었다.

#### 실시예 120

고형분이 많은 산촉매화 열고정 아크릴 수지 에나멜의 안정화

0.8중량%의 도데실벤젠술포산으로 촉매화되고, 필름-형성용 수지를 기초로 한 고형분이 많은 (50 중량%) 열고정 아크릴 수지 에나멜을 각종 본 발명의 화합물을 부가함으로써 안정화시켰다. 고형분이 많은 열고정 아크릴 수지 에나멜 제제물 (Acryloid AT 400, Rohm 및 Haas 제조)은 히드록시에틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 부틸 아크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트와 멜라민 경화제를 기초로 한다.

4" × 12" (9.16cm × 30.48cm) 강철 쉬트 조각을 폴리에스테르/에폭시 수지를 기초로 한 프라이머로 도포한 후, 30%의 멜라민 수지 및 70%의 히드록시에틸 아크릴레이트, 스티렌, 아크릴로니트릴, 부틸 아크릴레이트 및 아크릴산과 같은 단량체의 결합제를 기초로 한  $TiO_2$ -착색된 하도 및 산촉매로 도포하고, 최종적으로 투명 마무리 에나멜로 도포하였다. 하도를 쉬트 상에 약 0.8mil (0.0203mm)의 두께로 분무하고 3분 동안 공기 건조하였다. 이어 투명 마무리 에나멜을 쉬트 상에 약 2.0mil의 두께로 분무하였다. 약 15분 공기 건조 후, 도포된 쉬트를 121°C에서 30분 동안 베이킹하였다.

에나멜을 베이스 코팅 상에 도포하기 전에, 실험 중의 안정화제를 1중량%의 농도로 열고정 아크릴 수지 마무리 에나멜에 부가하였다.

공기 조건 실내 (23°C/50% 상대 습도)에서 3주간 보존한 후, 도포된 쉬트를 Xenon arc Weather-Ometer 내 SAE H1920에 따라 2000시간 동안 풍화시켰다. 이 기구에서, 샘플을 180분 동안 반복된 주기로 풍화시켰다. 풍화 후, 20°광택도 유지에 의해 안정화 효과를 측정하였다.

본 발명의 화합물에 의해 안정화된 쉬트는 최대 풍화 조건하에서 풍화 후, 양호한 20°광택도 유지를 나타내었다.

#### 실시예 121

실시예 120에서 제조된 샘플을 베이킹 및 과대베이킹 샘플 상의 Knoop 경화도 (ASTM D-1474-68); 이미지 차이 (DOI); Hunter Associates 기구 상에서; 20° 광택도 (ASTM D-523-80); 및 육안 관찰을 기초로 한 균열을 측정하였다.

본 발명의 화합물에 의해 안정화된 샘플은 양호한 20°광택도 및 DOI를 나타내고, 또 노출 후 몇몇 균열이 오랫동안 관측되지 않았다.

#### 실시예 122

실시예 120의 열고정 아크릴 에나멜을 3중량%의 벤조트리아졸 UV 흡수제 및 1.5중량%의 본 발명의 입체 장애 아민 실험 화합물을 포함하도록 제제화하였다. 백색 베이스 코팅 상에 또는 금속 베이스 코팅 상에 에나멜을 도포하였다. 121°C에서 보통 베이킹 또는 82°C에서 자동차용 저베이킹 회복 온도에서 베이킹을 실시하였다.

도포된 패넬을 Xenon arc 노출 기구에 노출시키고, 20°광택도 및 이미지 차이 (DOI)치를 측정하였다.

본 발명의 화합물에 의해 안정화된 샘플은 우수한 20°광택도 유지 및 DOI를 나타내었다.

#### 실시예 123

3중량%의 벤조트리아졸 UV 흡수제 및 1중량%의 본 발명의 입체 장애 아민 실험 안정화제를 포함하도록 두 가지 열고정 아크릴 에나멜을 제제화하였다.

열고정 아크릴 에나멜은 히드록시에틸 아크릴레이트, 스티렌, 아크릴로니트릴, 부틸 아크릴레이트 및 아크릴산과 같은 70%의 단량체 및 30%의 멜라민 수지와 p-톨루엔술포산, 디노닐나프탈렌 디술포산, 도데실벤젠술포산 또는 페닐산 포스페이트와 같은 산촉매의 결합체를 기초로 한다.

4"×12" (9.16cm×30.48cm) 강철 쉬트 조각을 폴리에스테르/에폭시 수지를 기초로 한 프라이머로 도포한 후, 하도로 도포하고, 최종적으로 투명 마무리 에나멜로 도포하였다. 하도를 약 0.8mil (0.0203mm)의 두께로 쉬트 상에 분무하고 3분 동안 공기 건조하였다. 이어 투명 마무리 에나멜을 약 2.0mil의 두께로 쉬트 상에 분무하였다. 약 15분 공기 건조 후, 도포된 쉬트를 121℃에서 30분 동안 베이킹하였다.

도포된 패넬을 Xenon arc 노출 기구에 노출시키고 20°광택도 및 이미지 차이 (DOI)치를 측정하였다.

본 발명의 화합물에 의해 안정화된 샘플은 양호한 20°광택 유지 및 DOI를 나타내었다.

#### 실시예 124

백색 폴리에스테르/멜라민 기재 무-오일 알킬 코일 도료를 본 실시예에서 이용하였다. 전체적으로 제제화된 페인트를 와이어 권취 막대를 이용하여 하도처리된 강철 쉬트에 도포하여 0.6 내지 0.8mil 건조 필름을 얻었다. 패넬을 220℃에서 약 90초 동안 베이킹하고, 오븐에서 꺼내어 즉시 물로 급냉시켰다. 도포된 패넬을 Xenon Arc Weather-Ometer에 노출시키고, 남부 플로리다 45°각도로 태양에 노출시켰다. 20°광택도치를 측정하였다.

본 발명의 화합물에 의해 안정화된 샘플은 우수한 20°광택 유지를 나타내었다.

#### 실시예 125

0.8%의 도데실벤젠술포산을 포함하는 실시예 124의 열고정 아크릴 에나멜을 각종 농도의 벤조트리아졸 또는 s-트리아진 UV 흡수제 및 본 발명의 입체 장애 아민 실험 화합물을 포함하도록 제제화하였다. 에나멜을 실시예 124의 방법에 따라 은 금속성 베이스 코팅 상에 도포하고, 121℃ 보통 베이킹 온도에서 30분 동안 베이킹을 실시하였다.

도포된 패넬을 Xenon arc Weather-Ometer에 노출시키고, 20°광택도의 50% 손실 시간을 측정하였다.

본 발명의 화합물 및 UV 흡수제에 의해 안정화된 샘플은 우수한 20°광택 유지를 나타내었고, 20°광택도의 50% 손실이 일어날 때까지의 시간이 매우 긴 것으로 관측되었다.

#### 실시예 126

히드록시에틸 아크릴레이트, 스티렌, 아크릴로니트릴, 부틸 아크릴레이트 및 아크릴산과 같은 70%의 단량체와 30%의 멜라민 수지 및 p-톨루엔술포산, 디노닐나프탈렌 디술포산 또는 도데실벤젠술포산과 같은 산촉매와 결합체를 기초로 한 열고정 아크릴 에나멜을 제제화하였다. 상업적으로 구입가능한 9.16cm×30.48cm의 유니프라임 패넬을 기재로서 사용하였다. 패넬을 은 금속성 하도로 도포한 후, 투명 마무리 에나멜로 도포하였다. 하도를 1%의 벤조트리아졸 UV 흡수제 및 1%의 본 발명의 입체 장애 아민 실험 화합물 (고형분 수지를 기준으로)로 안정화시켜 패넬 상에 약 0.6 내지 0.8mil의 두께로 분무하고, 3분 동안 공기 건조하였다. 상기 안정화제를 포함하는 투명 도료를 약 1.7 내지 2.0mils의 두께로 분무한 후, 약 10분 동안 공기 건조하여 도포된 패넬을 121℃에서 30분 동안 베이킹하였다. 이어, 도포된 패넬을 Xenon arc 기구 상에 노출시키고, 20°광택도치를 측정하였다.

본 발명의 화합물 및 UV 흡수제에 의해 안정화된 샘플은 우수한 20°광택 유지를 나타내었다.

#### 실시예 127

수용성 아크릴 멜라민 에나멜을 하기와 같이 제제화하였다:



수지 고형분 ( 부 )

|   |          |
|---|----------|
| Synthacryl VSW 6483<br>( 아크릴 현탁액, Hoechst 제조 )                | 30       |
| Synthacryl VSW 6484<br>( 부틸 디글리콜 중의 50% 아크릴 현탁액, Hoechst 제조 ) | 42       |
| Maprenal MF 915<br>( 이소부탄올 중의 70% 멜라민 수지 )                    | 25       |
| Maprenal MF 927<br>( 멜라민 수지 )                                 | 3<br>100 |

에폭시 하도처리된 코일 도포된 알루미늄 패널 상에 상업적인 은 금속성 수용성 하도 (BASF 제조)를 0.6 내지 0.8mil 두께 필름으로 분무 도포함으로써 수용성 하도/투명 도료 에나멜을 제조하였다. 이 물질을 80℃에서 5분 동안 베이킹하고, 수용성 에나멜 1.6 내지 1.8mil로 투명 도포하였다. 이 계를 80℃에서 10분 동안 베이킹한 후, 140℃에서 추가 30분 동안 베이킹하였다. 투명 도포하기 전에 본 실험 및 부틸 글리콜 아세테이트에 최소로 용해시킨 광안정화제를 페인트에 추가하였다. 도포된 패널을 Xenon arc 기구에서 975시간 동안 노출시켰다. 패널의 이미지 차이 (DOI) 유지를 측정하였다.

본 발명의 화합물에 의해 안정화된 샘플은 우수한 DOI치 유지를 나타내었다.

### 실시예 128

#### 동유 페놀성 니스의 안정화

상업적으로 구입가능한 동유 페놀성 니스 (McCloskety 제조)를 실험하기 위해 미세한 반지름 단면을 갖는 1.27cm × 20.32cm × 30.48cm 서양 적색 목재 패널 조각을 이용하였다. 각 패널의 반을 안정화되지 않은 니스로 두 번 도포하였다. 5중량% (수지 고형분을 기준으로)의 실험 안정화제를 함유하는 동량의 니스를 패널의 나머지 반에 두 번 도포하였다. 대기 온도에서 2주 동안 보존한 후, 목재 패널을 8개월 동안 45°S 각도로 옥외에 노출시켰다. 패널 반 각각의 60°광택을 패널의 상부, 중간부 및 바닥부에서 측정하고 ASTM D 523에 따라 평균하였다. 목재 기재의 균일성이 부족하기 때문에 동일한 니스의 광택 유지가 패널 끼리 조금씩 달랐다. 따라서 안정화되지 않은 대조군 니스를 모든 패널에 도포하여 본 발명의 화합물의 존재로 인한 광택 향상을 측정하는 것에 의미를 주었다.

본 발명의 화합물에 의해 안정화된 패널은 장시간 노출 후 양호한 광택도 유지를 나타내었다.

### 실시예 129

#### 방향족 우레탄 니스의 안정화

상업적 방향족 우레탄 니스 (Flecto-Varathane #90)의 샘플을 실시예 128에 기재된 동일한 방법으로 실험하였다. 45°S 각도에서 5개월 동안 옥외 노출 후, 패널의 안정화된 부분과 불안정화된 부분의 60°광택 유지를 측정하였다.

본 발명의 화합물에 의해 안정화된 패널은 우수한 광택 유지를 나타내었다.

### 실시예 130

#### 백색 2-성분 폴리에스테르 우레탄 광택 에나멜의 안정화

백색 폴리에스테르는 하기와 같이 제제화되었다:

#### 성분 1 부

Desmophen 670-90 (폴리에스테르 글리콜, Mobay) 132.4

이산화티타늄 198.6

셀로솔브 아세테이트 98.9

#### 샌드 밀

Desmophen 670-90 94.98

유동 보조제 0.28

삼차 아민 0.015

셀로솔브 아세테이트 332.6

#### 성분 2

Desmodur N-100 (폴리이소시아네이트, Mobay) 93.9

셀로솔브 아세테이트 58.7

상업적인 에폭시 폴리아미드 유지 프라이머 (Sherwin-Williams Tile Clad II)로 미리 하도처리된 Bonderite 40 cold rolled 강철 패널 상에 이 물질을 1.5 내지 2.0mil의 건조 필름 두께로 분무 도포하였다. 도포하기 전에 본 실험 화합물을 페인트에 부가하였다. 대기에서 2주 동안 보존한 후, 각 제제물의 3개 패널을 9달 동안 45°S의 각도로 옥외 노출시켰다. 그리고 나서, ASTM D 523-80에 따라 각 패널의 상부, 중간부 및 바닥부에서 20°광택 유지도를 측정하였다. 이어, 각 3개 세트의 패널에 대한 9개의 광 유지 측정의 평균치를 얻었다.

본 발명의 화합물에 의해 안정화된 패널은 우수한 광택도 유지를 나타내었다.

#### 실시예 131

아크릴 알키드 재마무리 에나멜의 안정화

non-leafing 알루미늄 안료 및 옅은 라이트 블루를 갖는 상업적으로 구입 가능한 아크릴 알키드 에나멜 안료를 벤조트리아졸 UV 흡수제 및 본 발명의 입체 장애 아민 실험 화합물로 안정화시킨 후 알키드 하도제로 하도처리된 Bonderite 40 패널상에 분무 도포하였다. 도포 후, 실온에서 14일 동안 경화하고, 패널을 8달 동안 45°S 각도로 옥외 노출시켰다. 노출된 패널의 20°광택을 측정하였다.

본 발명의 화합물로 안정화된 패널은 우수한 광택 유지를 나타내었다.

#### 실시예 132

중점도 윤활유 알키드 에나멜의 안정화

논-리핑 (non-leafing) 알루미늄 안료 및 옅은 라이트 블루로 착색된 중점도 윤활유 알키드 에나멜을 벤조트리아졸 UV 흡수제 및 본 발명의 입체 장애 아민 실험 화합물로 안정화시킨 후, 에폭시 하도제로 하도 처리된 냉간압연강 패널 상에 분무 도포하였다. 도포 후, 실온에서 2주간 경화시키고, 패널을 Xenon Arc Weather-Ometer에서 840시간 동안 가속 풍화하도록 노출시켰다. 패널의 20°광택치를 노출전과 후에서 측정하였다.

본 발명의 화합물에 의해 안정화된 패널은 우수한 광택 유지를 나타내었다.

#### 실시예 133

전기 도료 조성물

비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 옥시드 디올, 비스페놀 A 및 크실렌을 플라스크에 넣고 135℃로 가열하여 전형적인 E-도료 조성물을 제조하였다. 크실렌 중의 촉매 디메틸벤질아민을 부가하고 온도를 143℃에서 2시간 동안 유지하였다. 1 에폭시당 무게 (WPE)를 측정하고, 알코올로 블록킹된 2,4-톨루엔디이소시아네이트, 트리메틸올프로판으로 구성된 가교제를 부가하여 온도를 100℃로 감소시켰다. 이어, 잔류하는 에폭시기를 두 개의 다른 이차 아민, 즉 페닐 셀로솔브 중의 디에틸렌트리아민과 메틸데탄올아민의 디케티민으로 캡핑 (capped)하였다. 온도를 110℃에서 1시간 동안 유지하고, 알코올로 블록킹된 헥사메틸렌디이소시아네이트제를 부가하였다. 온도를 거의 100℃에서 30분간 유지하고, 수지 혼합물을 탈염수, 계면 활성제 및 락트산에 부가하여 수지 유제를 얻었다.

이 수지 유제에 본 발명의 입체 장애 아민 화합물, 추가의 에폭시 수지, 카본 블랙, 디부틸주석 산화물 촉매, 이산화티타늄, 납 실리케이트, 물 및 UV 흡수제를 부가하였다. 샌드 밀을 이용하여 분산시킨 후, 적당한 분말도를 얻고, 혼합물을 물과 함께 전기도료 중탕에 혼입하여 금속 기재 상에 전기 도포하였다.

상기 E-도료 수지 조성물로 전기 도포된 강철 코팅을 23 내지 30μm의 두께로 하고, 20분 동안 176 내지 201℃ 온도에서 20분 동안 경화시켰다. 착색된 수지층을 유기용매, 안료 및 UV 흡수제 중의 아크릴 도료 조성물을 이용하여 20 내지 51μm의 두께로 도포하였다. 이어 도포된 패넬을 121 내지 129℃에서 베이킹하여 착색된 층을 경화시켰다.

이어, 패넬을 4달 동안 옥외 노출시켰다. 본 발명의 입체 장애 아민 화합물을 함유하는 패넬은 특히 UV 흡수제와 함께 사용될 때 금속 기재로부터 E-도료가 박리되는 것에 대한 우수한 내성을 나타내었다.

#### 실시예 134

##### 도료 조성물의 내마모성

이소프로판올 중의 50% (중량으로)의 1,6-헥산디올, 10%의 3-메타크릴로일옥시-프로필트리메톡시실란 및 40%의 콜로이드성 실리카 (34% 수분산액의 형태로) 용액을 진공 스트립핑하여 휘발성 물질을 제거하고, 본 발명의 입체 장애 아민 화합물, 벤조트리아졸 UV 흡수제 및 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 광개시제와 배합하였다. 이러한 조성물은 보존 상에 있어서, 겔화를 나타내지 않았다.

상기 조성물을 롤러 코팅에 의해 비스페놀 A 폴리카르보네이트의 15mil 필름 상에 도포하고, 도포된 필름을 43℃에서 수은 램프 하에 610cm/분의 라인 스피드로 통과시켰다. 이 조성물을 무색으로 또 선택적으로 경화시키고 폴리카르보네이트 기재 상에 투명하게 경화시켰다.

Taber 마모 실험 (ASTM D 1044)에 의해 측정된 코팅은 내마모성이었다.

또한 실험 시편을 Atlas Ci35A Xenon Arc Weather-Ometer을 이용하여 가속 노화실험을 하였다. 결과는 본 발명의 입체 장애 아민 화합물을 함유하는 도료가 황색도 및 헤이즈 형성에 대한 우수한 내성을 가지고 있는 것으로 나타났다.

#### 실시예 135

##### 폴리카르보네이트 상의 코팅

2-성분 폴리에스테르 우레탄 도료를 본 발명의 입체 장애 아민 화합물을 부가함으로써 안정화시켰다. 고형분이 많은 폴리에스테르 폴리올 (Desmophem 670-80, Bayer)를 이소시아네이트 기재 수지 (Desmodue N-3390, Bayer)로 교차결합시켰다. 도료를 0.015중량%의 디부틸주석 디라우레이트 촉매로 촉매화시켰다.

폴리카르보네이트 기재 플라스틱 기재 (Xenoy) 4"×6"의 플라스크를 약 1.5mils의 두께로 투명도료로 도포하였다. 도료를 기재 상에 분무 도포한 후, 82℃에서 20분 동안 베이킹하였다.

실온에서 1주일 동안 보존 한 후, 각 플라스크를 2"×3" 스트립으로 절단하여 각 제제물에 대해 시편을 5회 반복하였다. 각 스트립을 2ml의 종류수와 함께 8-oz 병속에 넣고, 밀봉하였다. 모든 샘플을 54℃ 이상에서 방치하였다. 샘플이 손상 (5% 접착 손실)될 때까지 또는 40일이 경화할때까지 일주일에 한번 2 이상의 샘플에 대한 크로스해치 접착 실험을 실시하였다.

본 발명의 입체 장애 아민 화합물을 함유하는 샘플은 우수한 내박리성을 나타내었다.

### 실시예 136

폴리에틸렌-도포된 종이 상에 브롬화 은, 황색 커플러 및 첨가제를 함유하는 젤라틴 유제를 핸드-코팅하여 색원 사진 층을 제조하였다.

층의 조성물 (mg/m<sup>2</sup> 단위)은 하기 표에 나타난 바와 같다.

| 성분           | 층 내 함량                      |
|--------------|-----------------------------|
| 젤라틴          | 5150                        |
| AgBr         | 520                         |
| 황색 커플러       | 1.07 mmol/m <sup>2</sup>    |
| 커플러 용매 solv1 | 33%의 커플러 중량 /m <sup>2</sup> |
| 첨가제 (표 4 참조) | 30%의 커플러 중량 /m <sup>2</sup> |
| 경화제 ha1      | 300                         |
| 계면 활성제 su1   | 340                         |

이 층을 공기가 통하는 캐비넷에서 7일 동안 건조하였다.

건조된 샘플을 0.3 logE 노출 단계의 스텝웨지를 통해 백색 광에 노출시켰다. Agfa-Gevaert로부터 네가티브 칼라 페이퍼용 P94 방법으로 현상한 후, 제조자의 추천 방법으로 처리하였다.

노출 및 가공 후, 황색 염료의 경감 밀도를 블루 채널에서 측정하였다. 이어, 60kJ/cm<sup>2</sup>의 광 에너지를 받도록 분리된 UV 필터 뒤의 Atlas Weather Ometer에 노출시켰다. UV 필터는 층이 1g/m<sup>2</sup> Tinuvin B976<sup>R</sup>을 함유하도록 폴리에스테르 투명 지지대 상에 도포된 유제로 구성되어 있다. 온도는 43℃이고 상대 습도는 50%이다. 1의 블루-밀도로부터 시작하는 밀도 손실을 측정하였다. 낮은 ΔD치가 바람직하다.

### 표 1

| 커플러    | 첨가물 | -ΔD(60kJ/cm <sup>2</sup> ,<br>OD=1로부터) |
|--------|-----|--|
| CoupY1 | 없음  | 63                                     |
| CoupY1 | X   | 50                                     |

|        |     |    |
|--------|-----|----|
| CoupY1 | B Y | 59 |
| CoupY2 | 없음  | 40 |
| CoupY2 | A X | 30 |
| CoupY3 | 없음  | 24 |
| CoupY3 | A X | 20 |
| CoupY3 | B Y | 22 |
| CoupY4 | 없음  | 36 |
| CoupY4 | A X | 23 |

이 결과는 본 발명의 첨가제가 황색 사진 층의 광 안정성을 향상시키는 것을 나타낸다.

### 실시예 137

폴리에틸렌-도포된 종이 상에 브롬화 은, 황색 커플러 및 첨가제를 함유하는 젤라틴 유제를 핸드-코팅하여 색원 사진 층을 제조하였다.

층의 조성물은 하기 표 (단위: mg/m<sup>2</sup>)에 나타낸 바와 같다.

| 성분           | 층 내 함량                     |
|--------------|----------------------------|
| 젤라틴          | 5150                       |
| AgBr         | 520                        |
| 황색 커플러       | 1.07 mmol/m <sup>2</sup>   |
| 커플러 용매 solv1 | 33%의 커플러 중량/m <sup>2</sup> |
| 첨가제 (표 4 참조) | 30%의 커플러 중량/m <sup>2</sup> |
| 경화제 ha1      | 300                        |
| 계면 활성제 su1   | 340                        |

이 층을 공기가 통하는 캐비닛에서 7일 간 건조하였다.

건조된 샘플을 0.3 logE 노출 단계의 스텝웨지를 통해 백색 광에 노출시켰다. Agfa-Gevaert로부터 네가티브 칼라 페이퍼 용 P94 방법으로 현상한 후, 제조자의 추천 방법으로 처리하였다.

노출 및 가공 후, 황색 염료의 경감 밀도를 블루 채널에서 측정하였다. 이어, 이 샘플을 Weiss climatic cabinet에서 28일 동안 보존하였다. 1의 블루-밀도로부터 시작하는 밀도 손실을 측정하였다. 낮은 ΔD치가 바람직하다.

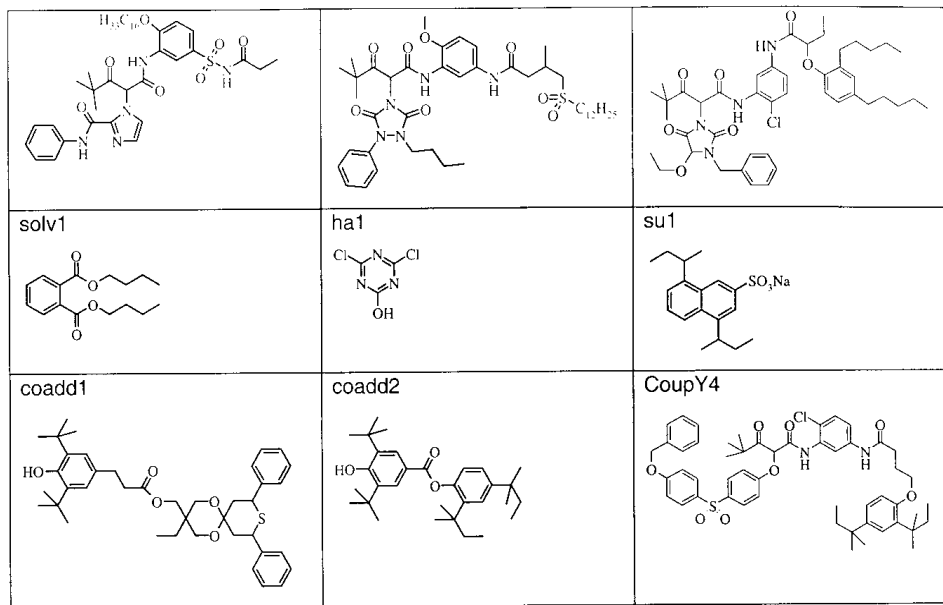
표 1

| 커플러    | 첨가제 | -ΔD(80°C 에서 28d 및 70%RH, OD=1로부터 )<br>% |
|--------|-----|---|
| CoupY1 | 없음  | 22                                      |
| CoupY1 | X   | 16                                      |
| CoupY1 | Y   | 20                                      |
| CoupY2 | 없음  | 18                                      |
| CoupY2 | X   | 10                                      |
| CoupY2 | Y   | 10                                      |
| CoupY2 | Z   | 15                                      |

이러한 상기 결과는 본 발명의 첨가제가 황색 사진 층의 암소 안정성을 향상시킨다는 것을 나타낸다.

실시에 136 및 137에 사용된 성분은 하기와 같다:

|        |        |        |
|--------|--------|--------|
| CoupY1 | CoupY2 | CoupY3 |
|--------|--------|--------|



X는 실시예 30의 화합물이다.

Y는 실시예 73의 화합물이다.

Z는 실시예 16A의 화합물이다.

#### 실시예 138

열가소성 폴리올레핀의 안정화

샘플 NOR-2 중의 N,N-디알킬히드록실아민 염기 안정화제 대신 아민산화물 Genox™ EP을 사용하여 성형 실험 시편을 제조하고 실시예 76과 같이 실험하였다. 실시예 76에 기재된 성분, 아민 산화물 및 본 발명의 화합물의 혼합물을 포함하는 광 안정화제 제제물은 UV 광선의 악화 효과에 대한 우수한 안정화 효능을 나타내었다.

#### 실시예 139

도장성 열가소성 폴리올레핀

샘플 NOR-2 중의 N,N-디알킬히드록실아민 염기 안정화제 대신 아민산화물 Genox™ EP을 사용하여 성형 실험 시편을 제조하고 실시예 77과 같이 실험하였다. 실시예 77에 기재된 성분, 아민 산화물 및 본 발명의 화합물의 혼합물을 포함하는 제제물은 본 발명의 화합물에 존재하는 히드록실 잔기가 없는 선행기술의 화합물에 비해 페인트 접착성이 우수하였다.

#### 실시예 140

폴리프로필렌 섬유 안정화

샘플 NOR-2 중의 N,N-디알킬히드록실아민 염기 안정화제 대신 아민산화물 Genox™ EP을 사용하여 성형 실험 시편을 제조하고 실시예 79과 같이 실험하였다. 실시예 79에 기재된 성분, 아민 산화물 및 본 발명의 화합물의 혼합물을 포함하는 광 안정화제 제제물은 UV 광선의 악화 효과에 대한 우수한 안정화 효능을 나타내었다.

#### 실시예 141

글리시딜 메타크릴레이트 기재 분말 투명 도료의 안정화

급격히 늘어나는 VOC 용매 방출 용건에 합당하게 사용될 수 있는 주요한 신규 코팅 기술 중 하나는 분말 도료의 사용이다. 광안정화제의 사용을 필요로 하는 용도에서는 자동차 도료의 마무리용, 정원 장치의 마무리용, 자동차 바퀴 커버 보호용 투명 도료를 포함한다. 최적의 혼입 및 저장 안정성을 위해 분말 도료에 사용되는 안정화제는 적당한 용융 (~100℃) 고형분, 비휘발성 및 전형적 분말 도료 베이킹 온도 (140 내지 180℃)에서 열안정성이어야 한다.

실험 중의 입체 장애 아민 광 안정화제를 혼입하기 전에, 상업적으로 구입 가능한 GMA 기재 분말 도료 수지, UV 흡수제 및 유동 보조제의 예비 혼합물을 145℃에서 함께 압출시켜 제조하였다. 실험 중의 입체 장애 아민 광 안정화제를 상업적으로 구입 가능한 1,12-도데카논산 가교성 수지와 함께 예비 혼합물의 부분에 혼입하였다. 최종 혼합물을 100℃에서 압출시킨 후, 압출물을 초원심분리 밀 및 분말 사이클론에서 가루로 만들고, 체로 걸렀다. 이 분말을 하도 상에 정전기적으로 분무 하여 60미크론 두께의 필름을 만들었다. 이 도료를 160℃에서 30분 동안 경화시켰다.

패널을 Xenon Weather Ometer, 플로리다 남부 5°각도에서 풍화시켰다. 광택도 및 칼라를 측정하였다.

본 발명의 화합물에 의해 안정화된 패널은 우수한 광 유지도를 나타내었다.

#### 실시예 142

목재 용도용 오일 개질된 우레탄 알키드의 안정화

실험 중의 입체 장애 아민 광안정화제를 상업적으로 구입가능한 용매성 우레탄 알키드 McWhotrer 43-435에 혼입하였다. 또한 2-히드록시 벤조트리아졸 UV 흡수제도 모든 제제물 속에 혼입하였다. 입체 장애 아민 광 안정화제를 피페리딘과 동량으로 부가하였다. 혼합한 후, 투명 도료를 백색 송판 상에 브러쉬하였다. 각 판을 1/8" 깊이의 홈을 파서 8 조각으로 나누고, 필름 형성 투명 니스로 밀봉하고 후면과 옆면을 백색 염소화 풀을 (pool) 페인트로 도포하였다. 안정화된 도료를 대조군 제제물이 각 판에 비교용으로 존재하도록 하는 방법으로 판의 조각에 세 번 도포하였다.

목재 샘플을 1주일 동안 건조한 후, 플로리다, 오스트렐리아 및 뉴욕에서 노출시켰다.

본 발명의 화합물로 안정화된 패널은 칼라 유지, 내균열성 및 시각적 광택 유지가 우수하였다.

#### 실시예 143

플라스틱 부분의 박리에 대한 필름 시험

또한 본 발명은 형성된 후, 건조 페인트 전이 공정을 통해 기재상에 도포된 필름을 보호하고 장식하는 것에 관한 것이다. 이러한 필름은 담체 쉬트에 도포된 후, 자가 지지하는 열성형 가능한 지지체 쉬트에서 박리되는 단일 장식층으로 구성되어 있다. 이어, 담체 쉬트를 필름의 반대면으로부터 제거하고 장식 층을 노출시켰다. 혼성 필름/지지체 쉬트를 열성형하여 3차원 형상으로 하였다. 또한 이 필름은 다중 층, 예컨대 열가소성, 열성형 가능한 투명도료가 담체 쉬트에 도포된 후, 선택적으로 투명 필름으로 경화되는 것으로 구성될 수 있다. 이어, 칼라 도료를 투명 도료의 노출 면에 도포하고 경화시켜 담체에 의해 지지된 투명 도료/칼라 도료 페인트 필름을 얻었다. 이러한 복합물을 상기와 같은 열성형 가능한 지지체 쉬트에 적층하였다. 담체 쉬트를 상기와 같이 제거하고, 혼성 투명 도료/칼라 도료/지지체를 상기와 같이 열성형하였다.

상기 용도용 중합성 수지는 열가소성이어야 하고, 플루오로중합체/아크릴 배합물일 수 있다.

#### **발명의 효과**

본 발명에 따른 입체 장애 아민은 산화, 열 및 화학 광선의 악화 효과에 대한 폴리올레핀 및 자동차용 도료 조성물을 안정화시키는 것에 특히 효과적이다.