



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월08일

(11) 등록번호 10-1382690

(24) 등록일자 2014년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/526 (2006.01) C08K 5/524 (2006.01)
C09K 15/32 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7029548

(22) 출원일자(국제) 2007년04월20일

심사청구일자 2012년03월16일

(85) 번역문제출일자 2008년12월03일

(65) 공개번호 10-2009-0031352

(43) 공개일자 2009년03월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/009690

(87) 국제공개번호 WO 2007/149143

국제공개일자 2007년12월27일

(30) 우선권주장

11/787,531 2007년04월16일 미국(US)

60/815,819 2006년06월20일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2001062833 A1*

EP0090524 A

US3787537 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

캠트라 코퍼레이션

미국, 코네티컷 06749, 미들버리, 벤슨 로드 199

(72) 발명자

겔빈, 마이클, 이.

미국 코네티컷 06762 미들버리 마르니 드라이브 125

포웨, 모리스

영국 맨체스터 엠169 9피피 올드 트래퍼드 노섬벌랜드 로드 플랫 #아이 62

힐, 조나단

영국 맨체스터 엠41 5지알 오버데일 크레센트 픽스톤 45

(74) 대리인

문용호, 이용우, 강신섭

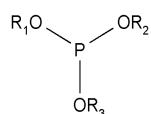
전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 안정화제로서 사용되는 액체 포스파이트 혼합물

(57) 요약

본 발명에서는 다음 구조식의 적어도 두 개의 상이한 포스파이트의 혼합물을 포함하는 조성물이 개시된다:

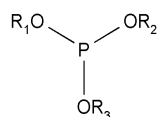


상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이고, 상기 혼합물은 주변 조건에서 액체이다. 상기 조성물은 열가소성 수지 및 탄성체를 안정화시키는 데 유용하다.

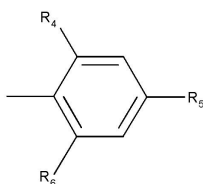
특허청구의 범위

청구항 1

다음 구조식의 적어도 두 개의 상이한 포스파이트 블렌드를 포함하는 조성물:



상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 은 하기 구조식의 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이고;



상기 식에서, R_4 , R_5 및 R_6 은 수소 및 C_1 - C_6 알킬로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되며, 각각의 포스파이트에서 R_4 , R_5 및 R_6 중 적어도 하나는 tert-부틸 및 tert-펜틸로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 포스파이트 블렌드는 포스포러스 트리할라이드와 페놀의 혼합물-상기 페놀의 혼합물은 p-알킬화된 페놀과 o,p-디알킬화된 페놀을 포함함-을 반응시켜 얻어지고, 상기 블렌드는 실온 및 대기압에서 액체이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 포스파이트는 트리스 4-tert-부틸 페닐 포스파이트, 트리스 2,4-디-tert-부틸 페닐 포스파이트, 비스(4-tert-부틸페닐)-2,4-디-tert-부틸페닐 포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4-tert-부틸페닐 포스파이트, 트리스 4-tert-펜틸 페닐 포스파이트, 트리스 2,4-디-tert-펜틸 페닐 포스파이트, 비스(4-tert-펜틸페닐)-2,4-디-tert-펜틸페닐 포스파이트, 및 비스(2,4-디-tert-펜틸페닐)-4-tert-펜틸페닐 포스파이트로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되는 것인 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

각각의 포스파이트에서 R_4 , R_5 및 R_6 중 적어도 하나는 tert-펜틸인 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 포스파이트는 트리스 4-tert-펜틸 페닐 포스파이트, 트리스 2,4-디-tert-펜틸 페닐 포스파이트, 비스(4-tert-펜틸페닐)-2,4-디-tert-펜틸페닐 포스파이트, 및 비스(2,4-디-tert-펜틸페닐)-4-tert-펜틸페닐 포스파이트로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된 것인 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

각각의 포스파이트에서 R_4 , R_5 및 R_6 중 적어도 하나는 tert-부틸인 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 포스파이트는 트리스 4-tert-부틸 페닐 포스파이트, 트리스 2,4-디-tert-부틸 페닐 포스파이트, 비스(4-tert-부틸페닐)-2,4-디-tert-부틸페닐 포스파이트, 및 비스 (2,4-디-tert-부틸페닐)-4-tert-부틸페닐 포스파이트로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된 것인 조성물.

청구항 7

포스포러스 트리할라이드를 알킬화된 페놀의 혼합물과 반응시켜 얻어지되, 여기서 상기 알킬화된 페놀은 크레졸과 저급 알켄 C₂-C₆을 촉매를 사용하여 반응시켜 얻어진 것인 제 1항에 따른 조성물.

청구항 8

포스포러스 트리할라이드와 알킬화된 페놀의 혼합물을 반응시켜 얻어지되, 여기서 상기 알킬화된 페놀의 혼합물은 페놀과 저급 알켄의 혼합물을 병렬적으로 또는 연속적으로 반응시켜 얻어진 것인 제 1항에 따른 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

(A) 중합체 수지, 및

(B) 안정화량의 제1항 내지 제8항중 어느 하나의 항에 따른 조성물을 포함하는 안정화된 조성물.

청구항 13

(A) 중합체 수지, 및

(B) 안정화량의 제1항 내지 제8항중 어느 하나의 항에 따른 조성물을 포함하는 안정화된 조성물을 포함하는 것인 제조 물품.

청구항 14

열가소성 수지 또는 탄성체에 제1항 내지 제8항중 어느 하나의 항에 따른 조성물을 안정화량 첨가하는 단계를 포함하는 것인 열가소성 수지 또는 탄성체를 안정화시키는 방법.

청구항 15

(A) 산 촉매의 존재하에 페놀 화합물을 알켄으로 알킬화하는 단계;

(B) 얻어진 알킬화된 페놀을 촉매로부터 분리하는 단계; 및

(C) 5 내지 95 중량%의 고체 p-알킬화된 페놀과, 대응적으로 95 내지 5 중량%의 고체 o,p-디알킬화된 페놀을 포함하는 얻어진 혼합물과 PZ₃ (Z는 할로젠이다)를 반응시키는 단계를 포함하는 제1항 내지 제8항중 어느 하나의 항에 따른 적어도 두 개의 액체 포스파이트의 액체 혼합물을 합성하는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 출원인은 "안정화제로서 사용되는 액체 포스파이트 혼합물"이라는 발명의 명칭으로 2006년 6월 20일에 출원된 미국 임시 출원 번호 60/815,819호에 대하여 미연방 법규 제119조, 제35편에 따르는 권리를 주장한다.

[0002] 기술분야

[0003] 본 발명은 중합체 수지 조성물을 위한 포스파이트 항산화제의 신규한 혼합물에 관한 것이다. 또한 본 발명은 포스파이트 항산화제의 신규한 액체 혼합물을 포함하는 안정화된 수지 조성물 및 안정화제 농축물에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 유기 포스파이트(아카 아인산 에스테르)는 당해 기술분야에서 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 및 탄성체에 대한 이차 항산화제로서 알려져 있다. 이렇게 공지된 포스파이트의 실례는 H. Zweifel (Ed) Plastic Additives Handbooks, 5th edition (Hanser Publishers, Munich 2000)에서 찾아볼 수 있다. 가장 광범위하게 사용되는 유기 포스파이트 중 하나는 트리스노닐페닐포스파이트 (TNPP)인데, 이것은 실온에서 액체이다. 그러나 노닐페놀의 의심스러운 에스트로겐 활성으로 인하여 TNPP를 대체할 필요가 있다. 나아가 TNPP가 주변 조건에서는 액체이기 때문에, 주변 조건에서 또한 액체인 포스파이트를 사용하여 그것을 대체할 필요가 있다.

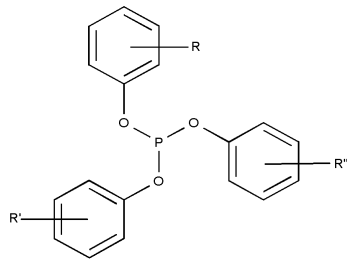
[0005] 포스파이트 안정화제 혼합물은 액체나 고체나 둘 다 당해 기술분야에 공지되어 있다.

[0006] 미국 특허 제 3,948,801호에는 적어도 하나의 트리아릴 포스파이트, 트리아릴 포스파이트 또는 그것들의 혼합물과 적어도 하나의 변형된 리그닌을 포함하는 안정화 조성물이 개시되어 있는데, 여기서 포스파이트 대 변형 리그닌의 중량비율은 97/3 내지 10/90이다. 변형 리그닌은 리그닌을 친핵체의 존재 하에 열처리함으로써, 원래의 구아이아실(guaiacyl) 구조의 일부가 탈메틸화 반응을 통하여 카테콜로 전환됨으로써 제조된다. 탄성체는 안정화 조성물의 탄성체의 100부당 0.01 내지 5.0 중량부의 첨가에 의해 대기 중에서의 분해에 대해 보호되는 것으로 알려져 있다.

[0007] 미국 공개 특허 출원 번호 2003/0001136호 및 미국 특허 제 6,824,711호에는 아릴 포스파이트, 알킬 포스파이트, 아릴/알킬 포스파이트, 비스페놀-A 포스파이트, 디알킬렌 글리콜 포스파이트 및 폴리디알킬렌 글리콜 포스파이트, 펜타에리트리톨 포스파이트, p-큐밀 페놀 포스파이트 및 그것들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 포스파이트 에스테르와 100부의 수지당 대략 총 50 내지 800ppm의 아연을 포함하는 액체 중합체 첨가제 조성물이 개시되어 있다. 안정화제는 항산화제 안정화제 첨가제를 함유하는 독성-금속의 완전한 또는 부분적인 대체물로서 사용된다.

[0008] 미국 공개 특허 출원 번호 2004/0183054호에는 아릴 포스파이트, 알킬 포스파이트, 아릴/알킬 포스파이트, 비스페놀-A 포스파이트, 디알킬렌 글리콜 포스파이트 및 폴리디알킬렌 글리콜 포스파이트, 펜타에리트리톨 포스파이트, p-큐밀 페놀 포스파이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 포스파이트 에스테르와 100부의 수지당 총 50 내지 800ppm의 아연과의 혼합물을 포함하는 액체 중합체 첨가제 조성물이 개시되어 있다. 안정화제는 항산화제 안정화제 첨가제를 함유하는 독성-금속의 완전한 또는 부분적인 대체물로서 사용된다.

[0009] 미국 공개 특허 출원 번호 2007/0021537호에는 용융 처리, 열 노화 및 천연 가스의 연소 생성물에 대한 노출의 해로운 효과에 대하여 폴리올레핀 조성물을 안정화시키는 방법이 개시되어 있는데, 그 방법은 폴리올레핀에 다음 식 I의 트리스-(모노-알킬)페닐 포스파이트 에스테르 또는 식 I의 포스파이트 에스테르의 혼합물의 효과적인 안정화 양을 통합하거나 적용하는 것으로 이루어지며, 식 I에서 각각의 R은 동일하거나 상이한 것으로 1 내지 8 개의 탄소 원자로 된 직쇄 또는 분지된 사슬 알킬이고, 상기 포스파이트 에스테르 또는 포스파이트 에스테르 혼합물은 25℃ 및 1기압에서 액체이다:



(I)

[0010]

[0011]

또한 상기 특허에는 폴리올레핀과 존재하는 포스파이트 에스테르 또는 포스파이트 에스테르 혼합물뿐만 아니라 트리스-(모노-알킬)페닐 포스파이트의 특정 혼합물을 포함하는 안정화된 조성물이 개시되어 있다. 이들 액체 포스파이트 에스테르 안정화제는 특히 저밀도 폴리에틸렌과 부합하는 것으로 알려진다.

[0012]

CA 2,464,551호에는 폴리에틸렌 필름의 페놀-유리 안정화를 위해 개별적으로 고체인 포스파이트 성분들의 고체 혼합물이 개시되어 있다.

[0013]

CZ 280072호에는 프로필렌 중합체에 대한 안정화제로서 포스파이트와 포스포나이트의 혼합물이 개시되어 있다.

[0014]

DE 90-4,001,397호에는 중합체에 대한 열 안정화제로서 포스포나이트와 포스파이트 에스테르가 개시되어 있다.

[0015]

JP 05202236호에는 내열성 폴리올레핀 조성물의 제조에 유용한 것으로 알려진 포스파이트와 포스포나이트를 포함하는 혼합물이 개시되어 있다.

[0016]

JP 59030842호에는 폴리올레핀 조성물의 안정화에 유용한 것으로 알려진 고체 포스파이트를 포함하는 고체 포스파이트 혼합물이 개시되어 있다.

[0017]

RO 112871호에는 중합체와 탄성체에 대한 안정화제로서 유용한 것으로 알려진 (데이터는 없음), $4 \pm 0.3\%$ 의 P와 0.5% 의 Cl을 함유하고 1.5992 의 굴절 지수 및 $d \ 1.1400\text{g/cm}^3$ 을 가지는 이동성 노란색 액체로 구성되며, 페놀의 트리포스파이트와 모노-, 디- 및 트리아릴알킬화된 페놀의 혼합물로서 식 $(\text{RR}^1\text{R}^2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_3\text{P}$ (식에서 R , R^1 , $\text{R}^2 = \text{CMe}_2\text{Ph}$; 또는 $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CMe}_2\text{Ph}$; 또는 $\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CMe}_2\text{Ph}$)의 화합물이 개시되어 있다. 그 혼합물은 PCl_3 를, 300 의 중간 분자량을 가지고 페놀에 대한 아릴알킬 페놀의 몰비가 $1:1$ 내지 1.5 이며 PCl_3 에 대한 아릴알킬 페놀 +페놀의 몰비가 $1:0.3$ 내지 0.4 인 페놀과 모노-, 디- 및 트리아릴알킬화된 페놀의 혼합물을 사용하여 25 내지 40°C 에서 0.5 내지 1.5 시간 동안 무수 조건 하에서 용매 또는 촉매 없이 교반하면서 에스테르화한 후, 점차로 온도를 90 내지 150°C 로 상승시키면서 150 내지 180°C 에서 2 내지 6 시간 동안 온도를 유지하고, 150 내지 180°C 에서 2 내지 5 시간 동안 반응 물질을 통해 질소 거품을 형성시킴으로써 반응에서 형성된 HCl을 제거한 다음, 10mm Hg 에서 및 175°C 에서 비활성 질소 대기 중에서 증류함으로써 미반응 출발 물질을 제거함으로써 제조된다. 주어진 실험에서, 페놀의 알킬화에 의해 제조된 (1-메틸-1-페닐에틸)페놀과 α -메틸스티렌의 혼합물 989 g 과 475 g 의 페놀은 25°C 에서 교반되면서 용융되고, 거기에 383 g 의 PCl_3 이 1 시간에 걸쳐 한 방울씩 첨가된 후, 혼합물은 점차로 90° 로 가열되고, 90° 에서 1 시간 동안 유지된 후에 150° 로 가열되고, 그 온도에서 5 시간 동안 유지된 다음, 형성된 HCl은 150° 에서 5 시간 동안 혼합물을 통해 질소 거품을 형성시킴으로써 날려보내고, 그런 다음 미반응 페놀은 175° 및 10mm Hg 압력에서 질소 하에 증류에 의해 제거됨으로써 4.14% 의 P 및 0.5% 의 Cl을 함유하고, 굴절 지수가 1.5992 및 $d \ 1.1400\text{g/cm}^3$ 이며, 트리-페닐 포스파이트와 2-(α, α -디메틸벤질)페놀, 4-(α, α -디메틸벤질)페놀, 2,6-비스(α, α -디메틸벤질)페놀 및 2,4,6-트리스(α, α -디메틸벤질)페놀의 트리포스파이트를 함유하는 노란색의 액체인 생성물이 1460g 얻어진다.

[0018]

WO 02070625호에는 첨가제 조성물로서 사용되는 액체 포스파이트 혼합물이 개시된다.

[0019]

WO 2001/062832호에는 회전식 성형을 위해 중합체 입자에 안정화제 첨가제 첨가되는 것이 개시된다.

[0020]

WO 2001062833호에는 회전식 성형을 위해 중합체 입자에 대한 안정화제 첨가제의 첨가에 유용한 유기 포스파이트와 포스포나이트의 혼합물이 개시된다.

[0021]

WO 9303092호에는 내열성 폴리에스테르-폴리카보네이트 성형 조성물로서 사용되는 개별적으로 고체인 포스파이트 성분들의 고체 혼합물의 용도가 개시된다.

[0022] 전술한 것들의 개시내용은 본원에 전체로서 삽입된다.

[0023] 발명의 개요

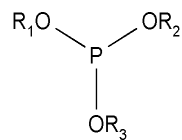
[0024] 수지의 적용 용도에는 액체 포스파이트 항산화제에 대한 필요성이 지속적으로 존재해왔다. 본 발명은 항산화제 특성을 가지고, 주변 조건, 즉 대기압 및 실온에서 물리적으로는 액체 형태로 존재하는 포스파이트 혼합물, 바람직하게는 아릴 포스파이트 혼합물에 관한 것이다.

[0025] 신규한 액체 포스파이트 혼합물을 포함하는 개개의 아릴 포스파이트 성분들은 실온에서 고체이다. 그러므로 본 발명은 이들 고체의 개별적인 아릴 포스파이트 성분들이 본 발명의 포스파이트 혼합물을 포함할 때 그 혼합물은 주변 조건에서 물리적 액체 형태로 존재한다는, 쉽게 알 수는 없는 놀랄만한 발견에 관한 것이다.

[0026] 본 발명은 나아가 전술한 액체 포스파이트 혼합물이 삼할로겐화인(phosphorus trihalide)와 알킬화된 페놀의 상용하는 혼합물의 직접적인 반응에 의해 제조될 수 있는 방법에 관한 것이다.

[0027] 본 발명은 또한 열가소성 수지와 탄성체에 대한 안정화제/항산화제로서 사용되는 이들 액체 포스파이트 혼합물의 용도에도 관한 것이다.

[0028] 더욱 구체적으로, 본 발명은 다음 구조식의 적어도 두 개의 상이한 포스파이트의 혼합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다:



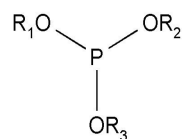
[0029]

[0030] 상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이고, 상기 혼합물은 주변 조건에서 액체이다.

[0031] 다른 측면으로, 본 발명은

[0032] (A) 중합체 수지와,

[0033] (B) 다음 구조식의 적어도 두 개의 상이한 포스파이트로 구성된 안정화량의 혼합물을 포함하는 안정화된 조성물에 관한 것이다:



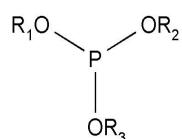
[0034]

[0035] 상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이고, 상기 혼합물은 주변 조건에서 액체이다.

[0036] 다른 측면으로, 본 발명은

[0037] (A) 중합체 수지와,

[0038] (B) 다음 구조식의 적어도 두 개의 상이한 포스파이트로 구성된 안정화량의 혼합물을 포함하는 안정화된 조성물의 제조 물품에 관한 것이다:

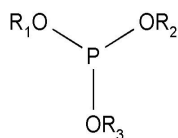


[0039]

[0040] 상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이고, 상기 혼합물은 주변 조건에서 액체이다.

[0041] 또 다른 측면으로, 본 발명은 열가소성 수지 또는 탄성체를 안정화시키는 방법에 관한 것으로, 방법은 상기 열

가소성 수지 또는 탄성체에 안정화량의 다음 구조식의 적어도 두 개의 상이한 포스파이트의 혼합물을 첨가하는 단계를 포함한다:



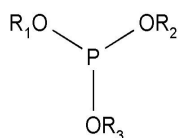
[0042]

상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이고, 상기 혼합물은 주변 조건에서 액체이다.

[0043]

또 다른 측면으로, 본 발명은 다음 구조식의 적어도 두 개의 액체 포스파이트의 액체 혼합물을 합성하는 방법에 관한 것으로,

[0044]



[0045]

상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이고, 상기 방법은 PZ_3 (Z 는 할로젠이다)를 약 5 내지 약 95 중량%의 고체 p-알킬화된 페놀과 대응적으로 약 95 내지 약 5 중량%의 고체 o,p-디알킬화된 페놀을 포함하는 혼합물과 반응시키는 것을 포함한다.

[0046]

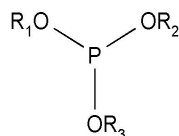
바람직하게는 Z 는 염소 또는 브롬이고, 페놀 혼합물의 PZ_3 에 대한 몰비는 3:1이며, 알킬화된 페놀의 알킬기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지된 알킬 사슬이다. 보다 바람직하게는, 알킬화된 페놀의 알킬기는 1 내지 5개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지된 사슬의 알킬이고, 가장 바람직하게는 그것들은 tert-부틸 또는 tert-펜틸이다.

[0047]

발명의 상세한 설명

상기에서 주어진 바와 같이, 본 발명은 다음 구조식의 적어도 두 개의 상이한 포스파이트의 혼합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다:

[0048]



[0049]

상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이고, 상기 혼합물은 주변 조건에서 액체이다.

[0050]

본 발명의 화합물에 존재하는 아릴 부분은 바람직하게는 6 내지 18개의 탄소 원자로 된 방향족 부분, 예를 들면 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트라실, 비페닐, 테르페닐, 등이며, 바람직하게는 페닐이다. 그런 방향족 부분은 적어도 하나의 알킬기로 치환되며 나아가 실질적으로는 본 발명의 화합물의 물리적 및 안정화 특성에는 불리한 영향을 미치지 않을 모든 치환체(들)로 치환될 수 있다.

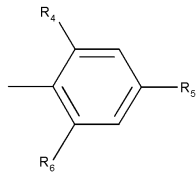
[0051]

아릴 부분의 알킬 치환체 또는 치환체들은 1 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 알킬 부분, 예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 전술한 것들의 이성질체 등으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 바람직하게는 그러한 알킬 부분은 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함할 수 있고, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있으며, 보다 바람직하게는 4 또는 5개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 가장 바람직한 것은 부틸, 특히 tert-부틸, 및 펜틸 기, 특히 tert-펜틸이다.

[0052]

바람직한 구체예에서, R_1 , R_2 및 R_3 은 다음 구조식의 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이다:

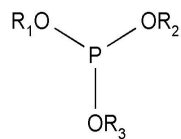
[0053]



[0054]

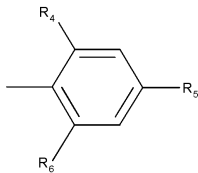
[0055] 상기 식에서, R_4 , R_5 및 R_6 은 수소 및 C_1 - C_6 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 및 그것들의 이성질체, 예컨대 이소프로필, tert-부틸, 네오펜틸, 등으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되며; 단 R_4 , R_5 및 R_6 중 적어도 하나는 수소가 아니어야 한다. 바람직하게는 R_4 , R_5 및 R_6 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 및 그것들의 이성질체로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 단 R_4 , R_5 및 R_6 중 적어도 하나는 수소가 아니어야 한다. 보다 바람직하게는 R_4 , R_5 및/또는 R_6 은 C_4 또는 C_5 알킬이고, 가장 바람직하게는 tert-부틸 또는 tert-펜틸이다.

[0056] 그러므로 바람직한 구체예에서, 본 발명은 다음 구조식의 적어도 두 개의 상이한 포스파이트의 혼합물을 포함하는 조성물에 관련된다:



[0057]

[0058] 상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 은 다음 구조식의 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이고:



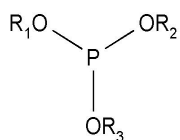
[0059] 상기 식에서, R_4 , R_5 및 R_6 은 수소 및 C_1 - C_6 알킬로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되며, 단 R_4 , R_5 및 R_6 중 적어도 하나는 수소가 아니어야 하고;

[0060] 상기 혼합물은 주변 조건에서 액체이다.

[0061] 유사하게, 다른 바람직한 구체예에서, 본 발명은

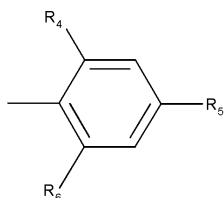
[0062] (A) 중합체 수지와,

[0063] (B) 다음 구조식의 적어도 두 개의 상이한 포스파이트로 구성된 안정화량의 혼합물을 포함하는 안정화된 조성물에 관한 것이다:



[0064]

[0065] 상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 은 다음 구조식의 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이고:



[0066]

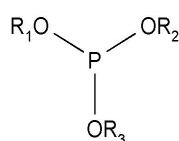
[0067] 상기 식에서, R₄, R₅ 및 R₆은 수소 및 C₁-C₆알킬로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되며, 단 R₄, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나는 수소가 아니어야 하고;

[0068] 상기 혼합물은 주변 조건에서 액체이다.

[0069] 또 다른 바람직한 구체예에서, 본 발명은

[0070] (A) 중합체 수지와,

[0071] (B) 다음 구조식의 적어도 두 개의 상이한 포스파이트로 구성된 안정화량의 혼합물을 포함하는 안정화된 조성물의 제조 물품에 관한 것이다:



[0072]

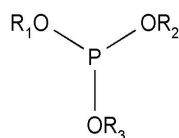
[0073] 상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이고,

[0074] 상기 포스파이트에 존재하는 알킬화된 아릴기의 아릴 부분은 6 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 방향족 부분으로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되며;

[0075] 상기 알킬화된 아릴기의 각각의 아릴기는 1 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 적어도 하나의 알킬기로 치환되고;

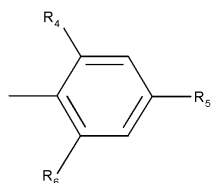
[0076] 상기 혼합물은 주변 조건에서 액체이다.

[0077] 여전히 또 다른 바람직한 구체예에서, 본 발명은 열가소성 수지 또는 탄성체를 안정화시키는 방법에 관한 것으로, 그방법은 상기 열가소성 수지 또는 탄성체에 안정화량의 다음 구조식의 적어도 두 개의 상이한 포스파이트의 혼합물을 포함하는 조성물을 첨가하는 단계를 포함한다:



[0078]

[0079] 상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 다음 구조식의 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이고:



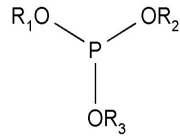
[0080] 상기 식에서, R₄, R₅ 및 R₆은 수소 및 C₁-C₆알킬로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되며, 단 R₄, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나는 수소가 아니어야 하고;

[0081] 상기 혼합물은 주변 조건에서 액체이다.

[0082] 상기에서 설명된 구체예에서, 혼합물은 설명된 구조식을 가지는 적어도 세 개의 상이한 포스파이트를 포함하며,

보다 바람직하게 혼합물은 그러한 상이한 포스파이트를 적어도 네 개 포함한다.

[0083] 본 발명은 또한 액체 포스파이트 혼합물이 삼할로젠화인과 그것에 상응하는 알킬 치환된 페놀의 혼합물과의, 촉매가 있거나 없는 상태에서의 직접적인 반응으로 제조될 수 있는 방법에 관한 것이다. 이 처리의 결과로서 얻어진 반응 생성물은, 본 발명의 액체 포스파이트 혼합물을 추가의 변형에 대한 필요 없이 그 자체로서 사용될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 본 발명은 다음 구조식:



[0084]

[0085] (상기 식에서, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 선택된 알킬화된 아릴기이다)의 적어도 두 개의 액체 포스파이트의 액체 혼합물을 합성하는 방법에 관한 것으로서,

[0086] 상기 방법은

[0087] (A) 산 촉매의 존재하에 페놀 화합물을 알켄으로 알킬화하는 단계;

[0088] (B) 그 결과 형성된 알킬화된 페놀을 촉매로부터 분리하는 단계; 및

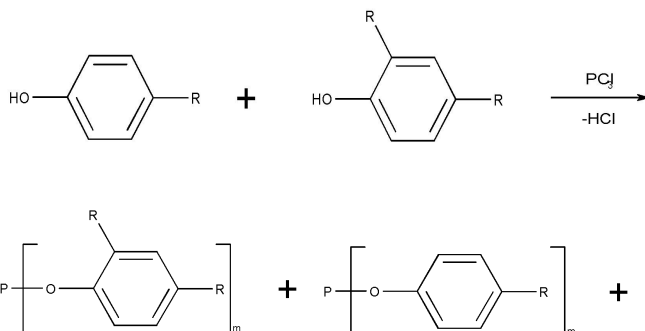
[0089] (C) 약 5 내지 약 95 중량%의 고체 p-알킬화된 페놀과, 대응적으로 약 95 내지 약 5 중량%의 고체 o,p-디알킬화된 페놀을 포함하는 얻어진 혼합물과 PZ_3 (Z는 할로겐이다)를 반응시키는 단계를 포함한다. "페놀 화합물"이란 적어도 하나의 OH 기를 가지는 아릴 부분, 예컨대 페닐을 의미하고, 임의로 그것의 바람직한 특성에 불리하게 영향을 미치지 않을 하나 또는 그 이상의 추가의 기로 치환된, 예컨대 크레졸, 크실레놀 등을 의미한다.

[0090] 그러므로, 본 발명의 실시예에 사용되는 아릴 포스파이트 안정화제를 제조하기 위한 바람직한 수단은 삼할로젠화인, PZ_3 , 예컨대 삼염소화인 또는 삼브롬화인을 적절한 알킬화된 페놀 혼합물과 반응시키는 것이다.

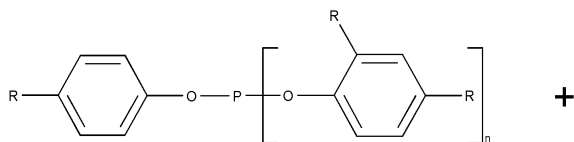
[0091] 알킬화된 페놀 혼합물과 PZ_3 사이의 반응은 용매를 사용하거나 사용하지 않고 수행될 수 있다. 전형적으로 PZ_3 은 알킬화된 페놀 혼합물에 첨가될 수 있거나 또는 알킬화된 페놀 혼합물이 PZ_3 에 첨가될 수 있다. 바람직하게는 PZ_3 이 약 5 내지 150°C의 온도를 유지하면서 알킬화된 페놀 혼합물에 첨가된다. 그런 다음 1 내지 10시간 동안 반응 혼합물이 유지된다. 이 기간 동안에 HZ 가스가 발생될 것인데, 그것의 제거는 압력을 감소시키거나 비활성 가스, 예컨대 질소를 반응 혼합물 위로 흘려보냄으로써 보조될 수 있다. 전형적인 감압은 50mbar이다. 예를 들어 HCl에 대해서는 이 단계는 총 Cl 함량이 50ppm 미만이 될 때까지 수행될 것이다. 전형적으로 어떠한 미반응 알킬화 페놀은 반응 혼합물로부터 5mbar의 진공을 유지하는 한편 온도를 230°C까지, 바람직하게는 약 200°C로 계속해서 상승시킴으로써 제거될 수 있다.

[0092] 활용될 수 있는 바람직한 용매는 중성 용매이다. 전형적인 용매는 톨루엔, 헵탄, 크실렌, 염화 메틸렌, 클로로포름, 및 벤젠이다. 바람직한 용매는 염화 메틸렌, 헵탄, 또는 크실렌이다.

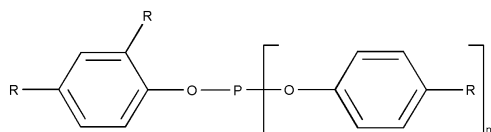
[0093] 그러므로 바람직하게는 본 발명의 액체 포스파이트 혼합물은 직접적인 화학 반응에서 얻어지며, 여기서, 알킬 치환된 페놀의 비율은 그에 따라 조정된다. 반응 방법의 스킴은 다음과 같다.



[0095]



[0096]



[0097]

[0098]

상기 식에서 m은 3이고, n은 2이다.

[0099]

본 발명의 바람직한 구체예에서, 상기 모든 R기는 tert-부틸기 또는 tert-펜틸기이고, 따라서 그러한 혼합물의 화합물들은 트리스 4-tert-부틸 페닐 포스파이트, 트리스 2,4-디-tert-부틸 페닐 포스파이트, 비스(4-tert-부틸 페닐)-2,4-디-tert-부틸 페닐 포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4-tert-부틸 페닐 포스파이트, 트리스 4-tert-펜틸 페닐 포스파이트, 트리스 2,4-디-tert-펜틸 페닐 포스파이트, 비스(4-tert-펜틸페닐)-2,4-디-tert-펜틸페닐 포스파이트, 및 비스(2,4-디-tert-펜틸페닐)-4-tert-펜틸페닐 포스파이트로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0100]

상기에서 주지된 바와 같이, 본 발명의 특징은 포스파이트 항산화제의 혼합물이 실온에서는 물리적 액체 형태로 존재한다는 것이다. 이것은 명백하게 놀랄만한 일이며, 선행 기술이 포스파이트 안정화제의 혼합물인 경우 여러 문제점을 드러내는데, 그것들은 그 자체로서 고체이며, 실온에서도 역시 고체이다 (cf. JP 59030842; W09303092; CA 2,464,551호). 그러나 본 발명에서는 포스파이트 안정화제의 혼합물은 개별적인 성분들이 고체로서 공지되었어도 액체를 형성한다.

[0101]

그러므로 상기에서 제시된 개략도에서, 액체 포스파이트 혼합물은 네 가지의 주요 포스파이트 성분, 즉 트리스 4-tert-부틸 페닐 포스파이트, 트리스 2,4-디-tert-부틸 페닐 포스파이트, 비스(4-tert-부틸페닐)-2,4-디-tert-부틸 페닐 포스파이트 및 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4-tert-부틸 페닐 포스파이트로 구성될 수 있다. 그러나 예를 들어 트리스 tert-부틸페닐 포스파이트 성분은 75 내지 76°C의 용융점을 가지고 있는 것으로 당해 기술분야에 알려져 있다 (Kosalopoff, Organic Phosphorus Compounds, Wiley Interscience, Vol.5, pg163). 마찬가지로, 트리스 2,4-디-tert-부틸페닐 포스파이트는 당해 기술분야에 고체로 알려져 있고, 그것의 mp는 181 내지 184°C이다 (Aldrich catalog # 441791). 유사하게, 비스(4-tert-부틸페닐)-2,4-디-tert-부틸페닐 포스파이트는 63 내지 65°C의 용융점을 가진다. 마찬가지로 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4-tert-부틸페닐 포스파이트는 100 내지 103°C의 용융점을 가진다.

[0102]

Hechenbleiker 등의 미국 특허 제 3,056,823호에서 개시된 것과 같은 에스테르 교환반응 과정이 또한 사용될 수 있다. 구체적으로 설명하면, Hechenbleiker 등에 의해 설명된 방법은 트리알릴 포스파이트를 모노히드록시 하이드로카본을 사용하여 적지만 촉매적으로 유효량의 금속 알코올레이트 또는 금속 페놀레이트의 존재하에 에스테르 교환반응시키는 것을 포함한다.

[0103]

오염을 피하기 위하여, 에스테르교환될 특정 알코올의 알코올레이트가 사용된다. 미리 형성된 알코올레이트를 사용하는 대신, 알코올레이트는 트리알릴 포스파이트를 첨가하기 전에 금속, 예컨대 나트륨, 칼륨 또는 리튬을 알코올에 첨가함으로써 인시튜로 형성될 수 있다. 모노 알코올 및 트리알릴 포스파이트는 1몰의 트리알릴 포스파이트에 대하여 3몰의 알코올의 몰비로 반응한다.

[0104]

본 발명은 또한 알킬화된 페놀의 적당한 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 그러므로 공지되어 있는 많은 촉매 (산 클레이, 양이온성 이온교환 수지, 브린스테드산, 예로서 황산, 루이스산, 예로서 BF₃) 중 어느 것을 사용하여 페놀 (또는 크레졸 또는 이미 알킬화된 페놀, 예컨대 p-tert-부틸페놀)과, 바람직하게는 저급 알켄 (C₂-C₆, 보다 바람직하게는 C₄-C₅)과의 반응은 혼합된 알킬화된 페놀을 형성하고, 그것의 조성은 알킬화, 온도 등의 정도를 바꿈으로써 변형될 수 있다.

[0105]

더욱이 본 발명은 페놀이 저급 알켄의 혼합물로 병렬로 (알켄 A와 B가 동시에 공급되는 방식) 또는 연속적으로 (즉 알켄 A로 알킬화된 후 계속해서 알켄 B로 알킬화되는 방식) 알킬화되는 혼합된 알킬화된 페놀 공급원료 (상

기 포스파이트 혼합물을 합성하기 위하여)를 제공하는 것에 관한 것이다.

- [0106] 본 발명은 나아가 안정화된 열가소성 또는 탄성 수지에 관련된 것으로, 수지의 한 성분은 액체 아릴 포스파이트 혼합물을 포함하고, 다른 성분은 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드 등과 같은 중합체를 포함한다.
- [0107] 본 발명의 알킬화된 아릴 포스파이트 혼합물에 의해 안정화된 중합체는 당해 기술분야에 공지되어 있는 임의의 열가소성 물질, 예를 들면 폴리올레핀 단일중합체 및 공중합체, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 폴리술폰, 폴리이미드, 폴리페닐렌 에테르, 스티렌계 중합체 및 공중합체, 폴리카보네이트, 아크릴계 중합체, 폴리아미드, 폴리아세탈 및 할라이드-함유 중합체일 수 있다. 상이한 중합체의 혼합물, 예컨대 폴리페닐렌 에테르/스티렌계 수지 블렌드, 폴리비닐 클로라이드/ABS 또는 다른 충격 변형된 중합체, 예컨대 ABS를 함유하는 메타크릴로니트릴 및 알파-메틸스티렌, 및 폴리에스테르/ABS 또는 폴리카보네이트/ABS 및 폴리에스테르와 일부 다른 충격 변형제와의 첨가물 또한 사용될 수 있다. 그러한 중합체는 상업적으로 구할 수 있거나 당해 기술분야에 잘 알려져 있는 수단에 의해 제조될 수 있다. 그러나 본 발명의 안정화제 조성물은 열가소성 중합체가 자주 처리 및/또는 사용되는 극한 온도로 인해 특히 열가소성 중합체, 예컨대 폴리올레핀, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리페닐렌 에테르 및 스티렌계 중합체에 유용하다.
- [0108] 모노올레핀과 디올레핀의 중합체, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부텐-1, 폴리메틸펜텐-1, 폴리이소프렌, 또는 폴리부타디엔 뿐만 아니라, 시클로올레핀의 중합체, 예컨대 시클로펜텐 또는 노르보르넨, 폴리에틸렌 (이것은 임의로 교차결합될 수 있다), 예를 들면 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE)이 사용될 수 있다. 이들 중합체의 혼합물, 예를 들어 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌의 혼합물, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합물 (예를 들면 PP/HDPE, PP/LDPE 및 상이한 유형의 폴리에틸렌의 혼합물 (예를 들면 LDPE/HDPE)이 또한 사용될 수 있다. 또한 모노올레핀 및 디올레핀의 상호간의 또는 다른 비닐 단량체와의 공중합체, 예컨대 예를 들면 에틸렌/프로필렌, LLDPE와 그것의 LDPE와의 혼합물, 프로필렌/부텐-1, 에틸렌/헥센, 에틸렌/에틸펜텐, 에틸렌/헵텐, 에틸렌/옥텐, 프로필렌/이소부틸렌, 에틸렌/부텐-1, 프로필렌/부타디엔, 이소부틸렌, 이소프렌, 에틸렌/알킬 아크릴레이트, 에틸렌/알킬 메타크릴레이트, 에틸렌/비닐 아세테이트 (EVA) 또는 에틸렌/아크릴산 공중합체 (EAA) 및 그것들의 염 (이성질체) 및 에틸렌과 프로필렌 및 디엔, 예컨대 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸렌-노르보르넨과의 테르중합체; 뿐만 아니라 그러한 공중합체의 혼합물과 그것들의 상기에서 언급된 중합체와의 혼합물, 예를 들면 폴리프로필렌/에틸렌 프로필렌-공중합체, LDPE/EVA, LDPE/EAA, LLDPE/EVA 및 LLDPE/EAA가 유용하다.
- [0109] 올레핀 중합체는 예를 들면 지글러-나타 촉매의 존재하에 임의로 지지체, 예컨대 $MgCl_2$, 크로뮴 염 및 그것의 복합체, 실리카, 실리카-알루미나 등과 같은 지지체 상에서 올레핀을 중합반응시킴으로써 제조될 수 있다. 올레핀 중합체는 또한 크로뮴 촉매 또는 단일 부위 촉매, 예컨대 메탈로센 촉매, 예를 들면 Ti 및 Zr과 같은 금속의 시클로펜타디엔 복합체를 활용하여 제조될 수 있다. 당해 기술분야에 숙련된 사람이라면 쉽게 인지하게 되는 것과 같이, 본원에서 사용된 폴리에틸렌 중합체, 예컨대 LLDPE는 다양한 공단량체, 예를 들면 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 공단량체를 함유할 수 있다.
- [0110] 중합체는 또한 스티렌계 중합체, 예컨대 폴리스티렌, 폴리(p-메틸스티렌), 폴리-(α -메틸스티렌), 스티렌 또는 α -메틸스티렌과 디엔 또는 아크릴계 유도체와의 공중합체, 예컨대 스티렌/부타디엔, 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/알킬 메타크릴레이트, 스티렌/말레산 무수물, 스티렌/말레이미드, 스티렌/부타디엔/에틸 아크릴레이트, 스티렌/아크릴로니트릴/메틸아크릴레이트, 스티렌 공중합체와 다른 중합체, 예를 들면 폴리아크릴레이트로부터의 고충격 강도 스티렌 공중합체의 혼합물, 디엔 중합체 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 테르중합체; 및 스티렌의 블록 공중합체, 예컨대 스티렌/부타디엔/스티렌, 스티렌/이소프렌/스티렌, 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 또는 스티렌/에틸렌/프로필렌 스티렌을 포함할 수 있다.
- [0111] 스티렌계 중합체는 추가로 또는 다르게는 스티렌 또는 α -메틸스티렌의 그래프트 공중합체, 예를 들면 폴리부타디엔 상의 스티렌, 폴리부타디엔-스티렌 또는 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 상의 스티렌; 폴리부타디엔 상의 스티렌과 아크릴로니트릴 (또는 메타크릴로니트릴) 또는 그것의 공중합체; 폴리부타디엔 상의 스티렌과 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트, 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 아크릴레이트/부타디엔 공중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 뿐만 아니라 그것들과 상기에서 언급된 스티렌계 공중합체와의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0112] 니트릴 중합체는 또한 본 발명의 중합체 조성물에 유용하다. 이것들로는 아크릴로니트릴과 그것의 유사체의 단

일중합체 및 공중합체, 예를 들면 폴리메타크릴로니트릴, 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴/-부타디엔 중합체, 아크릴로니트릴/알킬 아크릴레이트 중합체, 아크릴로니트릴/알킬 메타크릴레이트/부타디엔 중합체, 및 스티렌과 관련하여 상기에서 언급된 것과 같은 다양한 ABS 조성물이 있다.

[0113] 아크릴산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 메타크릴산 및 에타크릴산 및 그것들의 에스테르에 기초한 중합체가 또한 사용될 수 있다. 그러한 중합체로는 폴리메틸메타크릴레이트, 및 ABS-형 그라프트 공중합체가 있으며, 이것들에는 모든 또는 일부의 아크릴로니트릴-계 단량체가 아크릴산 에스테르 또는 아크릴산 아미드에 의해 대체되었다. 다른 아크릴-계 단량체, 예컨대 아크롤레인, 메타크롤레인, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드를 포함하는 중합체들도 또한 사용될 수 있다.

[0114] 할로젠-함유 중합체가 또한 유용할 수 있다. 이것에는 수지, 예컨대 폴리클로로프렌, 에피클로로히드린 단일- 및 공중합체, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 브로마이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 염소처리된 폴리에틸렌, 염소처리된 폴리프로필렌, 플루오르 처리된 폴리비닐리덴, 브롬화된 폴리에틸렌, 염소 처리된 고무, 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체, 비닐 클로라이드-에틸렌 공중합체, 비닐 클로라이드-프로필렌 공중합체, 비닐 클로라이드-스티렌 공중합체, 비닐 클로라이드-이소부틸렌 공중합체, 비닐 클로라이드-비닐리덴 클로라이드 공중합체, 비닐 클로라이드-스티렌-말레산 무수물 테르중합체, 비닐 클로라이드-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 비닐 클로라이드-부타디엔 공중합체, 비닐 클로라이드 이소프렌 공중합체, 비닐 클로라이드-염소처리된 프로필렌 공중합체, 비닐 클로라이드-비닐리덴 클로라이드-비닐 아세테이트 테르중합체, 비닐 클로라이드-아크릴산 에스테르 공중합체, 비닐 클로라이드-말레산 에스테르 공중합체, 비닐 클로라이드-메타크릴산 에스테르 공중합체. 비닐클로라이드-아크릴로니트릴 공중합체 및 내부적으로 가소된 폴리비닐 클로라이드가 포함된다.

[0115] 다른 유용한 중합체로는 고리형 에테르의 단일중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 그것과 비스-글리시딜 에테르와의 공중합체; 폴리아세탈, 예컨대 폴리옥시메틸렌 및 공단량체로서 에틸렌 옥사이드를 함유한 그런 폴리옥시메틸렌; 열가소성 폴리우레탄으로 변형된 폴리아세탈, 아크릴레이트 또는 ABS를 함유하는 메타크릴로니트릴; 폴리페닐렌 옥사이드 및 술파이드, 및 폴리스티렌 또는 폴리아미드와의 폴리페닐렌 옥사이드의 혼합물; 폴라카보네이트 및 폴리에스테르-카보네이트; 폴리술폰, 폴리에테르술폰 및 폴리에테르케톤; 및 디카르복실산 및 디올로부터 유도된 및/또는 히드록시카르복실산 또는 상응하는 락톤으로부터 유도된 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸롤-시클로hexan 테레프탈레이트, 폴리-2(2,2,4(4-히드록시페닐)-프로판)테레프탈레이트 및 폴리히드록시벤조에이트와 그것뿐만 아니라 히드록실 말단 기를 가지는 폴리에테르로부터 유도된 블록 코폴리에테르 에스테르가 있다.

[0116] 비스아민 및 디카르복실산으로부터 및/또는 아미노카르복실산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 및 코폴리아미드, 예컨대 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 6/10, 6/9, 6/12 및 4/6, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, m-크실렌 비스아민 및 아디프산의 축합에 의해 얻어진 방향족 폴리아미드; 헥사메틸렌 비스아민 및 이소프탈산 또는/및 테레프탈산 및 임의로 개질제(modifier)로서의 탄성체로부터 제조된 폴리아미드, 예를 들면 폴리-2,4,4 트리메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌 이소프탈아미드가 유용할 수 있다. 또한 전술한 폴리아미드와 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머 또는 화학적으로 결합된 또는 그라프트된 탄성체와의 공중합체; 또는 폴리에테르, 예를 들면 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜과의 공중합체, 및 EPDM 또는 ABS로 변형된 폴리아미드 또는 코폴리아미드가 사용될 수 있다.

[0117] 폴리올레핀, 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 폴리페닐렌 에테르 및 스티렌계 수지, 및 그것들의 혼합물이 보다 바람직하며, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리페닐렌 에테르 단일중합체 및 공중합체, 폴리스티렌, 고충격 폴리스티렌, 폴리카보네이트 및 ABS-형 그라프트 공중합체 및 그것들의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0118] 본원에서 사용된바, 본 발명의 포스파이트 혼합물의 "안정화량" 또는 "유효량"은 본 발명의 포스파이트를 함유하는 중합체 조성물이 본 발명의 포스파이트를 포함하지 않는 유사한 중합체 조성물과 비교하여 그것의 물리적 또는 색 특성 중 어느 것에서 개선된 안정성을 나타낼 때를 의미한다. 개선된 안정성의 실례에는 예를 들면 분자량 분해, 색 분해에 대한 개선된 안정화, 및 유사하게 예를 들면 용융 처리, 풍화작용, 및/또는 장기간 열, 빛, 및/또는 다른 요소에 대한 노출에 대한 개선된 안정화가 있다. 한 실례에서, 개선된 안정성은 안정화제 첨가제가 없는 조성물에 비교할 때, 예를 들면 초기 황변지수(YI)에 의해, 또는 황변 및 색 변화에 대한 내성에 의해 측정되는 것과 같이 더 낮은 초기 색 또는 추가의 황변에 대한 내성 중 하나 또는 그 둘 다를 의미한다.

- [0119] 본 발명은 또한 한 성분이 액체 아릴 포스파이트 혼합물을 포함하고, 다른 성분이 폴리올레핀과 같은 중합체를 포함하고, 상기 액체 포스파이트 혼합물이 공간정화제, 예를 들면 페놀성, 방향족 아민, 히드록실아민, 알킬아민-N-옥사이드, 락톤, 및 티오에테르와 함께 사용되는 안정화된 열가소성 수지에 관한 것이다.
- [0120] 그러므로 본 발명의 포스파이트 혼합물에 의해 안정화된 열가소성 수지는 임의로 페놀계 항산화제, 장애된 아민 안정화제, 자외선 흡수제, 포스파이트, 포스포나이트, 지방산의 알칼리성 금속염, 히드로탈사이트, 금속 산화물, 에폭시화된 소이빈 오일, 히드록실아민, 삼차 아민 옥사이드, 락톤, 삼차 아민 옥사이드의 열반응 생성물, 및 티오시너지스트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 추가의 안정화제 또는 안정화제들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0121] 따라서, 얻어진 안정화된 중합체 수지 조성물은 임의로 또한 다양한 종래의 첨가제, 예를 들면 다음과 같은 첨가제를 함유할 수 있다:
- [0122] 항산화제: 항산화제는 알킬화된 모노-페놀, 예를 들면 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2-tert-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디시클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(α -메틸시클로헥실)-4,6 디메틸페놀, 2,6-디-옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리시클로헥실페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시메틸페놀을 포함할 수 있다. 알킬화된 히드로퀴논, 예를 들면 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-tert-부틸히드로퀴논, 2,5-디-tert-아밀-히드로퀴논, 2,6 디페닐4-옥타데실옥시페놀이 또한 항산화제로서 사용될 수 있다.
- [0123] 사용된 항산화제는 또한 히드록실화된 티오디페닐 에테르, 예를 들면 2,2'-티오-비스-(6-tert-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오-비스-(4-옥틸페놀), 4,4'-티오-비스-(6-tert-부틸-3-메틸페놀), 및 4,4'-티오-비스-(6-tert-부틸-2-메틸페놀)을 포함할 수 있다.
- [0124] 알킬리렌-비스페놀, 예를 들면 2,2'-메틸렌-비스-(6-tert-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-tert-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-(α -메틸시클로헥실)페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6- α -메틸벤질)-4-노닐페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-(α , α -디메틸벤질)-4-노닐-페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4,6-디-tert-부틸페놀), 2,2'-에틸리렌-비스-(6-tert-부틸-4-이소부틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(2,6-디-tert-부틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(6-tert-부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스-(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페놀)부탄, 2,6-디-(3-tert-부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스-(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페놀)부탄, 1,1-비스-(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페놀)-3-도데실-메르캅토부탄, 에틸렌글리콜-비스-(3,3-비스-(3'-tert-부틸-4'-히드록시페닐)-부티레이트)-디-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페놀)-디시클로펜타디엔, 디-(2-(3'-tert-부틸-2'-히드록시-5'-메틸벤질)-6-tert-부틸-4-메틸페놀)테레프탈레이트, 및 다른 페놀계, 예컨대 비스페놀의 모노아크릴레이트 에스테르, 예를 들면 에틸리렌 비스-2,4-디-t-부틸페놀 모노아크릴레이트 에스테르 및 3-5 디 부틸 히드록시페닐 프로피온산의 에스테르도 항산화제로서 사용될 수 있다. 특히 관심있는 페놀계 항산화제는 n-옥타데실 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 네오펜탄테트라일 테트라키스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 디-n-옥타데실 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-이소시아누레이트, 티오디에틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 3,6-디옥사옥타메틸렌 비스(3-메틸-5-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 2,2'-에틸리렌-비스(4,6-디-tert-부틸페놀), 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-4-tert-부틸-3-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페놀)부탄, 1,3,5-트리스[2-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나모일옥시)에틸]이소시아누레이트, 3,5-디-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)메시톨, 헥사메틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 1-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시아닐리노)-3,5-디(옥틸티오)-s-트리아진, N,N'-헥사메틸렌-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나미드), 칼슘 비스(에틸 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트), 에틸렌 비스[3,3-디(3-tert-부틸-4-히드록시페닐)부티레이트], 옥틸 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질메르캅토아세테이트, 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나모일)히드라지드, 및 N,N'-비스-[2-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나모일옥시)에틸]-옥사미드로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0125] 사용될 수 있는 다른 항산화제로는 벤질 화합물, 예를 들면 1,3,5-트리스-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 비스-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)술폰아이드, 이소옥틸 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질-메르캅토아세테이트, 비스-(4-tert-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)디티올-테레프탈레이트, 1,3,5-트리스-(3,5-디-tert-부틸-4,10 히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스-(4-tert-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤

질)이소시아누레이트, 디옥타데실 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 모노에틸 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트의 칼슘 염, 및 1,3,5-트리스-(3,5-디시클로헥실-4-히드록시벤질)이소시아누레이트가 있다.

[0126] 아실아미노페놀, 예를 들면 4-히드록시-라우르산 아닐리드, 4-히드록시-스테아르산 아닐리드, 2,4-비스-옥틸메르캅토-6-(3,5-tert-부틸-4-히드록시아닐리노)-s-트리아진, 및 옥틸-N-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-카바메이트도 항산화제로서 사용될 수 있다.

[0127] β -(5-tert-부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)-프로피온산의 일가 또는 다가 알코올, 예를 들면 메탄올, 디에틸렌글리콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 펜타에리트리톨, 네오헥틸글리콜, 트리스-히드록시에틸 이소시아누레이트, 티오디에틸렌글리콜, 및 디히드록시에틸 옥살산 디아미드와의 에스테르도 또한 항산화제로서 사용될 수 있다.

[0128] 항산화제는 또한 β -(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페놀)-프로피온산의 아마이드, 예를 들면 N,N'-디-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)-헥사메틸렌디아민, N,N'-디-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)트리메틸렌디아민, 및 N,N'-디(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)-히드라진을 포함할 수 있다.

[0129] UV 흡수제 및 광 안정화제는 2-(2'-히드록시페닐)-벤조트리아졸, 예를 들면 5'-메틸-, 3',5'-디-tert-부틸-, 5'-tert-부틸-, 5'(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-, 5-클로로-3',5'-디-tert-부틸-, 5-클로로-3'-tert-부틸-5'-메틸-3'-sec-부틸-5'-tert-부틸-, 4'-옥톡시-, 3',5'-디-tert-아밀-3',5'-비스-(α , α 디메틸벤질)-유도체를 포함할 수 있다. 2-히드록시-벤조페논, 예를 들면 4-히드록시-4-메톡시-, 4-옥톡시-, 4-데실옥시-, 4-도데실옥시-, 4-벤질옥시-, 4,2',4'-트리히드록시- 및 2'-히드록시-4,4'-디메톡시 유도체도 또한 UV 흡수제 및 광 안정화제로서 사용될 수 있다. UV 흡수제 및 광 안정화제는 또한 치환된 및 비치환 벤조산의 에스테르, 예를 들면 페닐 살리실레이트, 4-tert-부틸페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레스르시놀, 비스-(4-tert-부틸벤조일)-레스르시놀, 벤조일레스르시놀, 2,4-디-tert-부틸-페닐-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤조에이트, 및 헥사데실-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤조에이트를 포함할 수 있다.

[0130] 아크릴레이트, 예를 들면 α -시아노- β , β -디페닐아크릴산-에틸 에스테르 또는 이소옥틸 에스테르, α -카르보메톡시-신남산 메틸 에스테르, α -시아노- β -메틸-p-메톡시-신남산 메틸 에스테르 또는 부틸 에스테르, α -카르보메톡시-p-메톡시-신남산 메틸 에스테르, 및 N-(β -카르보메톡시- β -시아노-비닐)-2-메틸-인돌린은 UV 흡수제 및 광 안정화제로서 사용될 수 있다.

[0131] UV 흡수제 및 광 안정화제에 대한 다른 실례로는 니켈 화합물, 예를 들면 2,2'-티오-비스(4-(1,1,1,3-테트라메틸부틸)-페놀)의 니켈 복합체, 예컨대 1:1 또는 1:2 복합체, 임의로 n-부틸아민, 트리에탄올아민 또는 N-시클로헥실-디에탄올아민, 니켈 디부틸디티오카바메이트, 4-히드록시-3,5-디-tert-부틸벤질포스포산의 니켈 염 및 모노알킬 에스테르, 예컨대 메틸, 에틸, 또는 부틸 에스테르, 케톡심의 니켈 복합체, 예컨대 2-히드록시-4-메틸-페닐 운데실 케톡심의 복합체, 추가의 리간드를 포함한 1-페닐-4-라우로일-5-히드록시-피라졸의 복합체가 있다.

[0132] 입체장애된 아민은 UV 흡수제 및 광 안정화제로서 사용될 수 있는데, 예를 들면 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)-세바세이트, 비스-5 (1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘)-세바세이트, n-부틸-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질 말론산 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘)에스테르, 1-히드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시-피페리딘과 숙신산의 축합 생성물, N,N'-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)-헥사메틸렌디아민과 4-tert-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진의 축합 생성물, 트리스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)-니트릴로아세테이트, 테트라키스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-1,2,3,4-부탄-테트라-아르본산, 1,1'(1,2-에탄디일)-비스-(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논)이 있다. 이들 아민은 전형적으로 HALS (장애된 아민 광 안정화제)로 불리며, 부탄 테트라카르복실산 2,2,6,6-테트라메틸 피페리디놀 에스테르를 포함한다. 그러한 아민으로는 장애된 아민으로부터 유도된 히드록실아민, 예컨대 디(1-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바세이트; 1-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-벤즈옥시피페리딘; 1-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시 히드로신나모일옥시)-피페리딘; 및 N-(1-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-엡실론카프로락탐이 있다.

[0133] UV 흡수제 및 광 안정화제는 또한 옥살산 디아미드, 예를 들면 4,4'-디-옥틸옥시-옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-tert-부틸옥사닐리드, 2,2'-디-도데실옥시-5,5'-디-tert-부틸-옥사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸-옥사닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)-옥살아미드, 2-에톡시-5-tert-부틸-2'-에틸옥사닐리드 및 그것과 2-에톡시-2'-에틸-5,4-디-tert-부틸옥사닐리드와의 혼합물 및 오르토- 및 파라-메톡시- 뿐

만 아니라 o- 및 p-에톡시-의 혼합물, 이치환된 옥사닐리드를 포함할 수 있다.

- [0134] UV 흡수제 및 광 안정화제로는 또한 히드록시페닐-s-트리아진, 예를 들면 2,6-비스-(2,4-디메틸페닐)-4-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-s-트리아진, 2,6-비스(2,4-디메틸페닐)-4-(2,4-디히드록시페닐)-s-트리아진; 5 2,4-비스(2,4-디히드록시페닐)-6-(4-클로로페닐)-s-트리아진; 2,4-비스(2-히드록시-4-(2-히드록시에톡시)페닐)-6-(4-클로로페닐)-s-트리아진; 2,4-비스(2-히드록시-4-(2-히드록시에톡시)페닐)-6-페닐-s-트리아진; 2,4-비스(2-히드록시-4-(2-히드록시에톡시)-페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진; 2,4-비스(2-히드록시-4-(2-히드록시에톡시)페닐)-6-(4-브로모-페닐)-s-트리아진; 2,4-비스(2-히드록시-4-(2-아세톡시에톡시)페닐)-6-(4-클로로페닐)-s-트리아진, 2,4-비스(2,4-디히드록시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1-s-트리아진이 있다.
- [0135] 금속 탈활성화제, 예를 들면 N,N'-디페닐옥살산 디아미드, N-살리실랄-N'-살리실로일히드라진, N,N'-비스-살리실로일히드라진, N,N'-비스-(3,5-디-tert-부틸-4-히드로페닐프로피오닐)-2-히드라진, 살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 및 비스-벤질리덴-옥살산 디히드라지드가 또한 사용될 수 있다.
- [0136] 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들면 트리페닐 포스파이트, 디페닐알킬 포스파이트, 페닐디알킬 포스파이트, 트리스(노닐-페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 2,4,6-트리-tert-부틸페닐-2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-큐밀)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 및 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)4,4'-비페닐렌 디포스포나이트도 본 발명의 포스파이트에 더불어 발명의 어떤 구체예에서 사용될 수 있다.
- [0137] 과옥시드 스캐빈저, 예를 들면 베타-티오디프로피온산의 에스테르, 예를 들면 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르, 메르캅토벤즈이미다졸 또는 2-메르캅토벤즈이미다졸의 아연 염, 아연-디부틸디티오카바메이트, 디옥타데실디술파이드, 및 펜타에리트로테트라키스-(β-도데실메르캅토)-프로피오네이트가 사용될 수 있다.
- [0138] 히드록실아민, 예를 들어 N,N-디벤질히드록실아민, N,N-디에틸히드록실아민, N,N-디옥틸히드록실아민, N,N-디라우릴히드록실아민, N,N-디테트라데실히드록실아민, N,N-디헥사데실히드록실아민, N,N-디옥타데실히드록실아민, N-헥사데실-N-옥타데실 히드록실아민, N-헵타데실-N-옥타데실히드록실아민, 및 수소처리된 탈로우 아민으로부터 유도된 N,N-디알킬히드록실아민이 본 발명의 어떤 구체예에서 또한 사용될 수 있다.
- [0139] 또한 니트론, 예를 들면 N-벤질-α-페닐 니트론, N-에틸-α-메틸 니트론, N-옥틸-α-헵틸 니트론, N-라우릴-α-운데실 니트론, N-테트라데실-α-트리데실 니트론, N-헥사데실-α-펜타데실 니트론, N-옥타데실-α-헵타데실 니트론, N-헥사데실-α-헵타데실 니트론, N-옥타데실-α-펜타데실 니트론, N-헵타데실-α-헵타데실 니트론, N-옥타데실-α-헥사데실 니트론, 및 수소처리된 탈로우 아민으로부터 유도된 N,N-디알킬히드록실아민으로부터 유도된 니트론이 사용될 수 있다.
- [0140] 폴리아미드 안정화제, 예를 들면 요오드화물 및/또는 인함유 화합물과 조합된 구리 염 및 이가 망간의 염도 사용될 수 있다.
- [0141] 염기성 공-안정화제, 예를 들면 멜라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이트, 우레아 유도체, 히드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속 염, 예를 들면 Ca 스테아레이트, 칼슘 스테아로일 락테이트, 칼슘 락테이트, Zn 스테아레이트, Mg 스테아레이트, 예컨대 Na 리시놀레이트 및 K 팔미테이트, 안티몬 피로카테콜레이트 또는 아연 피로카테콜레이트, 이를테면 중화제, 예컨대 히드로탈사이트 및 합성 히드로탈사이트, 및 Li, Na, Mg, Ca, 및 Al 히드록시 카보네이트가 본 발명의 다른 구체예에서, 또한 MgZn 히드록시카보네이트, MgAl 히드록시카보네이트 및 AlZn 히드록시카보네이트, 및 ZnO, MgO, 및 CaO와 같은 금속 산화물과 같이 사용될 수 있다.
- [0142] 핵화제(nucleating agents), 예를 들면 4-tert-부틸벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산, 메틸렌 비스-2,4-디부틸페닐의 니트륨 염, 고리형 포스페이트 에스테르, 소르비톨 트리스-벤즈알데히드 아세탈, 및 비스(2,4-디-t-부틸페닐)포스페이트의 나트륨 염 또는 에틸리덴 비스(2,4-디-t-부틸 페닐)포스페이트의 Na 염도 또한 어떤 구체예에서 사용될 수 있다.
- [0143] 충전제 및 강화제로는 예를 들면 탄산칼슘, 실리카이트, 유리 섬유, 아스베스토스, 탈크, 카울린, 운모, 황산 바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙 및 그래파이트가 있다.
- [0144] 다른 첨가제는 예를 들면 가소제, 에폭시드화된 식물성 오일, 예컨대 에폭시드화된 소이빈 오일, 윤활제, 유화

제, 안료, 형광 발광제, 내화제, 정전기 방지제, 발포제 및 티오시너지스트, 예컨대 디라우틸티오디프로피오네이트 또는 디스테아틸티오디프로피오네이트 등일 수 있다.

[0145] 본원에서 설명된 첨가제 및 안정화제는 바람직하게는 조성물 안정성을 개선하기 위해 유효량으로 존재한다. 상기 언급된 첨가제 및 안정화제 중 하나가 활용될 때 그 양은 일반적으로 수지의 중량을 토대로 약 5 중량% 미만의 양이며, 바람직하게는 수지의 중량을 토대로 최소한 약 50ppm으로 존재한다. 본 발명의 안정화제 조합은 비록 중합체가 많은 압출을 진행할 수 있긴 하지만, 용융 지수 및/또는 색에 상대적으로 거의 변화를 나타내지 않으며 고온 처리 중에 특히 수지를 안정화시킨다. 본 발명의 안정화제는 그것으로부터 형상화된 제품의 제조 전에 어떠한 편리한 단계에서, 종래의 기법에 의해 수지 안에 쉽게 혼입될 수 있다. 예를 들어 안정화제는 건조 분말 형태의 수지와 혼합되거나, 또는 안정화제의 현탁액 또는 에멀션은 중합체의 용액, 현탁액, 또는 에멀션과 혼합될 수 있다. 본 발명의 안정화된 조성물은 임의로 또한 약 0.001 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.0025 내지 약 2 중량%, 및 특히 약 0.005 내지 약 1 중량%의 다양한 종래의 첨가제, 예컨대 앞에서 설명된 것들, 또는 그것의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0146] 본 발명의 안정화제는 유익하게도, 비록 중합체 수지가 많은 압출을 진행할 수 있을지라도, 용융 지수 및/또는 색의 변화에 대해 고온 처리시에 특히 중합체 수지 조성물의 안정화를 보조할 수 있다. 본 발명의 안정화제는 쉽게 종래 기법에 의해, 그것으로부터 형상화된 제품의 제조 전에 어떠한 편리한 단계에서 수지 조성물에 혼입될 수 있다. 예를 들어 안정화제는 건조 분말 형태로 수지와 혼합되거나, 또는 안정화제의 현탁액 또는 에멀션이 중합체의 용액, 현탁액, 또는 에멀션과 혼합될 수 있다.

[0147] 본 발명의 조성물은 제형에 원하는 어떠한 추가의 물질과 성분들을 친밀하게 혼합하는 것을 포함하는 것과 같은 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 적당한 과정은 용액 혼합과 용융물 혼합을 포함한다. 상업적인 중합체 처리 설비에서 용융물 혼합 장비의 활용성 때문에, 용융물 처리 과정은 일반적으로 바람직하다. 그러한 용융물 화합 방법에 사용된 장비의 실례는 공-회전 및 역-회전 압출기, 단일 스크루 압출기, 디스크-팩 프로세서 및 다양한 다른 유형의 압출 장비를 포함한다. 어떤 경우에는 화합된 물질이 다이에 있는 작은 유출 구멍을 통해 압출기에 존재하고, 그 결과 형성된 용융된 수지 가닥은 수조를 통해 가닥을 통과시킴으로써 냉각된다. 냉각된 가닥은 포장 및 추후의 조작을 위해 작은 펠렛으로 잘라진다.

[0148] 모든 성분은 초기에 처리 시스템에 첨가될 수 있거나, 또는 그밖에 특정 첨가제들이 상호 간에 미리 화합되거나 일부의 중합체 수지와 혼합되어 안정화제 농축물이 만들어진다. 더욱이, 때로는 적어도 하나의 통풍 부분을 사용함으로써 용융물의 통풍 (대기로 또는 진공으로)을 허용하는 것이 유익하다. 당해 기술분야에 통상적인 지식을 가진 사람이라면 혼합 시간 및 온도, 뿐만 아니라 성분 첨가 위치 및 순서를 추가의 과도한 실험이 없어도 조절할 수 있을 것이다.

[0149] 본 발명의 안정화제가 종래의 기법에 의해 형상화된 제품으로 제조되기 전에 중합체 수지 안에 편리하게 혼입될 수 있는 한편, 또한 마감된 제품에 국소적인 적용에 의해 즉석으로 안정화제를 적용하는 것도 가능하다. 제품은 즉각적인 안정화제 화합물과 수지를 포함할 수 있고, 예를 들면 헤드 램프 커버, 지붕 판, 전화기 커버, 항공기 내부, 빌딩 내부, 컴퓨터 및 사무용 기기 하우징, 자동차 부품, 및 가전제품으로 제조될 수 있다. 물품은 압출, 사출 성형, 회전 성형, 압착 및 다른 방법에 의해 제조될 수 있다. 이것은 특히 즉각적인 안정화제가 국소적으로 섬유에, 예를 들면 용융 방사 공정 동안에 방사 마감에 의해 적용되는 섬유 용도에 유용하다.

[0150] 추가의 설명이 없어도 당해 기술분야에 숙련된 사람이라면 본원의 설명을 이용하여 본 발명을 완전한 정도로 활용할 것으로 여겨진다. 다음의 실시예는 청구된 발명을 실시함에 있어 당업자에게 추가의 지침을 제공하기 위해 포함된 것이다. 제공되는 실시예들은 단순히 본 출원이 가르치고자 하는 것에 기여하는 대표적인 작업일 뿐이다. 따라서 이들 실시예는 어떤 방식으로든지 청구된 특허청구범위에서 규정되는 것과 같은 본 발명을 제한하려는 의도는 없다.

실시예

[0151] **실시예 1. 부틸화된 페놀계 알킬레이트의 합성**

[0152] 페놀 (188.4g, 2.00mol)과 Fulcat 22B 촉매 (1.41g)를 오일 재킷 플라스크에 채우고 질소 하에 110℃로 가열하였다. 여기에 이소부틸렌 (180.5g, 3.21mol)을 4.5 시간에 걸쳐 균일한 속도로 페놀의 표면 아래에 있는 소결된 유리 프리트를 통하여 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 반응 물질을 110℃의 재킷 온도에서 1시간 동안 보유하였다. 반응 물질을 여과하고 페놀계 여과물을 수집하였다. 부틸화된 페놀계 알킬레이트에 대해 진공 증류

를 수행하여 페놀 함량을 0.25% 미만으로, 그리고 물 함량을 50ppm 미만으로 감소시켰다. 수율 = 290.3g.

[0153] 실시예 2. 실시예 1에서 얻어진 부틸화된 페놀계 알킬레이트로부터 포스파이트의 합성

[0154] 부틸화된 페놀계 알킬레이트 (152.4g, 0.971mol)를 오일 재킷 플라스크에 채우고 질소 하에 85℃로 가열하였다. 여기에 PCl_3 (40.4g, 0.294mol)를, 페놀계 물질의 표면 아래로 3시간에 걸쳐 균일한 속도로 첨가하였다. 첨가하는 동안 온도를 150℃로 상승시켰다. 반응 물질을 150℃에서 HCl 발생이 멈출 때까지 보유한 후, 한 시간에 걸쳐 200℃로 가열하는 한편 압력은 1000mbar에서 50mbar로 감소시켰다. 반응을 200℃/50mbar에서 총 Cl 함량이 50ppm 미만이 될 때까지 유지하였다. 페놀계 과잉물을 1mbar 압력 및 250℃의 내부 온도하에 증류에 의해 제거하였다 (증기 온도 145℃). 수율 = 115.9g.

[0155] 실시예 2에서 얻어진 포스파이트 혼합물에 대한 온도 대 점도 프로필

[0156]

온도 (℃)	점도 (cSt)
30	3662
40	1662
50	494

[0157] 실시예 3. 페놀 성분으로부터 제조된 2:1의 4-tert-부틸페놀/2,4-디-tert-부틸페놀 혼합물로부터의 포스파이트 합성

[0158] 4-tert-부틸페놀 (176.6g, 1.18mol)과 2,4-디-tert-부틸페놀 (121.3g, 0.59mol)을 오일 재킷 플라스크에 채우고 질소 하에 80℃로 가열하였다. 여기에 PCl_3 (73.4g, 0.53mol)를, 페놀계 물질의 표면 아래로 2시간에 걸쳐 균일한 속도로 첨가하였다. 첨가하는 동안 온도를 150℃로 상승시켰다. 반응 물질을 150℃에서 HCl 발생이 멈출 때까지 보유한 후, 한 시간에 걸쳐 200℃로 가열하는 한편 압력은 1000mbar에서 70mbar로 감소시켰다. 반응을 200℃/70mbar에서 총 Cl 함량이 50ppm 미만이 될 때까지 유지하였다. 페놀계 과잉물을 8mbar 압력 및 200℃의 내부 온도하에 증류에 의해 제거하였다. 수율 = 279.3g. 이 생성물을 이하 액체 포스파이트 P-2로 언급하기로 한다.

[0159] 실시예 3에서 얻어진 포스파이트 혼합물에 대한 온도 대 점도 프로필

[0160]

온도 (℃)	점도 (cSt)
40	8300
50	1776
60	530
70	218
80	120

[0161] 실시예 4. 혼합된 아밀/부틸 페놀의 합성

[0162] 페놀 (105g, 1.12mol)과 Fulcat 22B 촉매 (2.25g)를 오일 재킷 플라스크에 채우고 질소 하에 130℃로 가열하였다. 여기에 이소부틸렌 (64.6g, 1.15mol)을 30분에 걸쳐 균일한 속도로 페놀의 표면 아래에 있는 소결된 유리 프리트를 통하여 첨가하였다. 첨가하는 동안 내부 온도를 140℃로 상승시켰다. 일단 첨가가 완료된 후, 반응 물질을 130℃의 재킷 온도에서 1시간 동안 보유하였다. 그런 다음 아밀렌 (39.2g, 0.56mol)을 페놀계 물질의 표면 아래로 1.25시간에 걸쳐 균일한 속도로 첨가하였다. 첨가가 완료된 후 반응 물질을 130℃의 재킷 온도에서 2시간 동안 보유하였다. 그런 다음 반응 물질을 여과하고 페놀계 여과물을 수집하였다. 혼합된 부틸화된/아밀화된 페놀 알킬레이트에 대해 진공 증류를 수행하여 페놀 함량을 0.25% 미만으로, 그리고 물 함량을 50ppm 미만으로 감소시켰다. 수율 = 161.8g.

[0163] 실시예 5. 실시예 4에서 얻어진 알킬레이트의 포스파이트로의 전환

[0164] 혼합된 부틸화된/아밀화된 페놀계 알킬레이트 (148.7g, 0.86mol)를 오일 재킷 플라스크에 채우고 질소 하에 80℃로 가열하였다. 여기에 PCl_3 (35.8g, 0.26mol)를, 페놀계 물질의 표면 아래로 3시간에 걸쳐 균일한 속도로 첨가하였다. 첨가하는 동안 온도를 150℃로 상승시켰다. 반응 물질을 150℃에서 HCl 발생이 멈출 때까지 보유 한 후, 한 시간에 걸쳐 200℃로 가열하는 한편 압력을 1000mbar에서 50mbar로 감소시켰다. 반응을 200℃/50mbar에서 총 Cl 함량이 50ppm 미만이 될 때까지 유지하였다. 페놀계 과잉물을 1mbar 압력 및 240℃의 내부 온도하에 증류에 의해 제거하였다 (증기 온도 140℃). 수율 = 123.1g.

[0165] 실시예 5에서 얻어진 포스파이트 혼합물에 대한 온도 대 점도 프로필

온도 (℃)	점도 (cSt)
30	7481
40	3198
50	763

[0167] 실시예 6. 아밀 알킬레이트의 합성

[0168] 페놀 (150g, 1.59mol)과 Fulcat 22B 촉매 (3.36g)를 오일 재킷 플라스크에 채우고 질소 하에 130℃로 가열하였다. 그런 다음 아밀렌 (167.7g, 2.39mol)을 4시간에 걸쳐 균일한 속도로 페놀계 물질의 표면 아래로 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 반응 물질을 130℃의 재킷 온도에서 2시간 동안 보유하였다. 그런 다음 반응을 여과하고 페놀계 여과물을 수집하였다. 아밀화된 페놀 알킬레이트를 증류에 의해 정제하고, 5 내지 7mbar 압력 하에 120 내지 146℃에서 주요 분획을 수집하였다 (증기 온도 = 120 내지 140℃). 수율 = 227.3g.

[0169] 실시예 7. 아밀화된 페놀계 알킬레이트로부터의 포스파이트 제조

[0170] 아밀화된 페놀계 알킬레이트 (214.7g)와 N,N-디메틸도데실아민 (0.65mL)을 오일 재킷 플라스크에 채우고, 그것을 질소 하에 80℃로 가열하였다. 거기에 PCl_3 (51.9g, 0.38mol)를, 페놀계 물질의 표면 아래로 3시간에 걸쳐 균일한 속도로 첨가하였다. 첨가하는 동안 온도를 150℃로 상승시켰다. 반응 물질을 150℃에서 HCl 발생이 멈출 때까지 보유 한 후, 한 시간에 걸쳐 200℃로 가열하는 한편 압력을 1000mbar에서 130mbar로 감소시켰다. 반응을 200℃/130mbar에서 총 Cl 함량이 50ppm 미만이 될 때까지 유지하였다. 페놀계 과잉물을 3mbar 압력 및 195℃의 내부 온도하에 증류에 의해 제거하였다. 수율 = 223.7g. 이 생성물을 이하 액체 포스파이트 P-4로 언급하기로 한다.

[0171] 실시예 7에서 얻어진 포스파이트 혼합물에 대한 온도 대 점도 프로필

온도 (℃)	점도 (cSt)
40	1270
50	513
60	238
70	132
80	75

[0173] 실시예 8. 폴리(프로필렌)에서 다중통과 압출에 의한 성능 평가

[0174] 이 실시예는 본 발명의 액체 포스파이트 혼합물이 폴리(프로필렌)에서 여러번 압출될 때 안정화 효율을 예시한다.

[0175] 기본 중합체는 용융 흐름 지수 (MFI)가 12g/10분인 Basell HF500N Spheripol 단일중합체 폴리(프로필렌) 분말이었다. 기본 제형에는 또한 500ppm의 칼슘 스테아레이트가 산 스캐빈저로서 함유되었다. 모든 제형을 500ppm의 Anox 20 (테트라키스[메틸렌{3,5-디-tert-부틸-4-히드록시신나메이트}]메탄) 및 상응하는 본 발명의 액체 포스파이트 혼합물을 각각 기본 중합체에 첨가함으로써 제조하였다. 그렇게 안정화된 수지 제형을 19mm 직경의 Brabender 단일-스크루 압출기로부터 60rpm에서 압출하였고, 그때에 네 개의 가열 지대는 산소 하에 각각

200℃; 225℃; 250℃ 및 270℃로 설정하였다.

[0176] 압출물을, 그것을 얼음 수조를 통과시킴으로써 냉각시킨 후에 펠릿화하였다. 이들 펠릿을 재-압출하였다. 세 번째 압출을 시행한 후에 용융 흐름 속도 (g/10분으로 표시)를 230℃/2.16kg에서 측정하였다. 용융 흐름 지수의 상대적으로 작은 증가는 유의할만한 중합체 분해, 또는 양호한 안정화를 의미한다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0177] **표 1. MFI 결과**

안정화제 (ppm)	압출 시행 3회 MFI (g/10분)
기본	32.0
액체 포스파이트 P-2 (500)+Anox 20 (500)	14.7
액체 포스파이트 P-3 (500)+Anox 20 (500)	13.8
액체 포스파이트 P-4 (500)+Anox 20 (500)	14.6

[0179] 액체 포스파이트 P-2: 실시예 3에서 제시된 것과 같이 얻음.

[0180] 액체 포스파이트 P-3: 부틸화된 페놀 알킬레이트 대신에 부틸화된 p-크레졸 알킬레이트를 사용하여 실시예 2에서 제시된 것과 같이 합성된, 부틸화된 p-크레졸 알킬레이트로부터 얻어진 포스파이트 혼합물.

[0181] 액체 포스파이트 P-4: 실시예 7에서 설명된 것과 같이 얻어짐.

[0182] 이 연구로부터의 결과는 본 발명의 액체 포스파이트 혼합물 P-2 내지 P-4는 대조표준과 비교했을 때 월등한 용융물 안정화를 나타냈다. 그러므로 액체 포스파이트 혼합물을 함유하는 제형은 대조표준과 비교하여 용융 흐름 속도에 있어서 단지 상대적으로 작은 증가를 나타냈다.

[0183] **실시예 9. 고밀도 폴리(에틸렌)에서의 성능 평가**

[0184] 이 실시예는 플라스틱코더 시험시 본 발명의 액체 포스파이트 혼합물의 안정화 효능을 예시한다.

[0185] 기본 제형은 Solvay HP-54-60 고밀도 폴리(에틸렌)중합체 플레이크와 300ppm의 Anox 20 (테트라키스[메틸렌 {3,5-디-tert-부틸-4-히드록시신나메이트}]메탄)으로 구성되었다. 시험 제형은 기본 제형에 1000ppm의 상응하는 본 발명의 액체 포스파이트 혼합물을 첨가함으로써 제조하였다.

[0186] 플라스틱코더 시험을 위해 기본 대조표준을 포함한 각각의 제형을 60cc 혼합 헤드가 맞춤 구비되어 있는 브라벤더 플라스틱그래프에 220℃/60rpm에서 첨가하였다. 시험 제형을 혼합 헤드에서 반죽하는 동안 계속해서 토크를 측정하고 기록하였다. 유도 기간이 끝난 후, 중합체가 교차결합하기 시작했는데 그것은 토크의 상당한 증가로서 알 수 있었다. 하기의 표 2는 토크가 개시되기 전 유도 시간을 분으로 나타낸 시간을 표시한다. 상대적으로 긴 유도 시간은 월등한 안정화를 나타낸다.

[0187] **표 2. 플라스틱코더 시험**

안정화제 (ppm)	유도 시간 (분)
(A): HDPE 플레이크+Anox20 (300)	10
(B): (A)+액체 포스파이트 P-2 (1000)	22
(C): (A)+액체 포스파이트 P-3 (1000)	28
(D): (A)+액체 포스파이트 P-4 (1000)	24

[0189] 이 시험의 결과는 액체 포스파이트 혼합물 P-2 내지 P-4가 대조표준과 비교할 때, HDPE 중합체보다 월등한 용융물 안정화를 제공한다는 것을 보여주었다. 그러므로 P-2 내지 P-4를 함유하는 제형은 포스파이트가 없는 대조표준과 비교할 때 플라스틱코더 시험에서 상대적으로 긴 유도 시간을 나타냈다.

[0190] 본 발명의 기본을 이루는 원리로부터 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있는 많은 변화와 변형의 관점에서, 참조는 본 발명이 제공하고자 하는 보호의 범주를 이해하기 위한 첨부된 청구범위에 대해서만 이루어져야 한다.

산업상 이용 가능성

[0191] 본 발명은 항산화제 특성을 가지고, 주변 조건, 즉 대기압 및 실온에서 물리적으로는 액체 형태로 존재하는 포스파이트 혼합물, 바람직하게는 아릴 포스파이트 혼합물과, 열가소성 수지와 탄성체에 대한 안정화제/항산화제로서 사용되는 이들 액체 포스파이트 혼합물을 제공한다.