



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0102585
(43) 공개일자 2013년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/44 (2006.01) C08K 5/372 (2006.01)
C08K 5/52 (2006.01) C08L 23/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7008831
(22) 출원일자(국제) 2011년08월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년04월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/068688
(87) 국제공개번호 WO 2012/032908
국제공개일자 2012년03월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-203622 2010년09월10일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 아데카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고
(72) 발명자
가와모토 나오시
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5초메 2반 13고 가부시키가이샤 아데카내
우루시하라 쓰요시
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5초메 2반 13고 가부시키가이샤 아데카내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

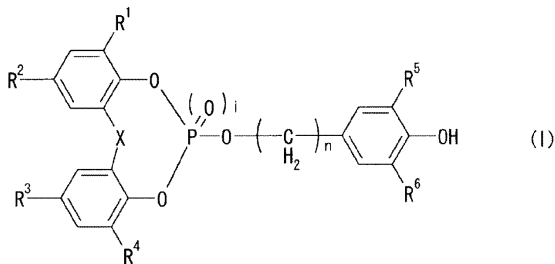
(54) 발명의 명칭 **안정화 폴리머의 제조 방법**

(57) 요약

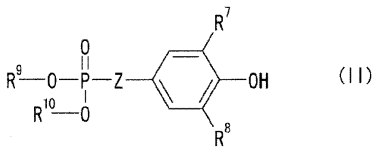
에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 특정 페놀계 산화 방지제를 첨가해도 모노머의 중합의 저해가 억제된 안정화 폴리머의 제조 방법을 제공한다.

유기 알루미늄으로 마스킹된 하기 일반식 (I), (II) 또는 (III)으로 표시되는 페놀계 산화 방지제 중 1종 이상을, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 촉매계 또는 중합계에 첨가하는 공정을 포함한 것을 특징으로 하는 안정화 폴리머의 제조 방법.

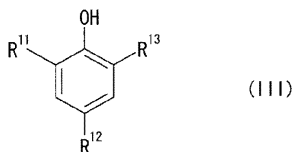
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(72) 발명자

오카모토 고헤이

일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5
쵸메 2반 13고 가부시키키가이샤 아테카네

세구치 데쓰야

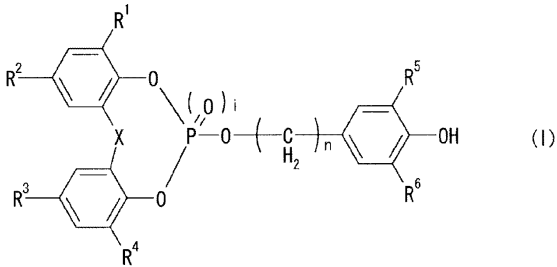
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5
쵸메 2반 13고 가부시키키가이샤 아테카네

특허청구의 범위

청구항 1

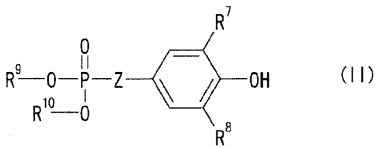
유기 알루미늄으로 마스킹된 하기 일반식 (I), (II) 또는 (III)으로 표시되는 페놀계 산화 방지제 중 1종 이상을, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 촉매계 또는 중합계에 첨가하는 공정을 포함하는 안정화 폴리머의 제조 방법:

[화학식 1]



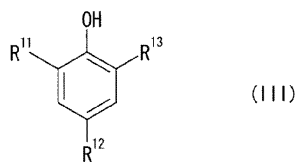
(상기 일반식 (I) 중에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, 및 R⁶는 각각 독립적으로, 수소 원자, 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 5~8의 시클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~12의 아릴기를 나타내고, X는 직접 결합 또는 탄소 원자수 1~4의 알킬렌기를 나타내고, i는 0 또는 1의 수를 나타내고, n은 1~6의 수를 나타냄)

[화학식 2]



(상기 일반식 (II) 중에서, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로, 수소 원자, 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 5~8의 시클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~12의 아릴기를 나타내고, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 금속 원자를 나타내고, 금속 원자가 2가 이상의 금속인 경우에는 R⁹, R¹⁰이 하나의 금속 원자일 수도 있고, Z는 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알킬렌기를 나타냄)

[화학식 3]



(상기 일반식 (III) 중에서, R¹¹, R¹², 및 R¹³은 각각 독립적으로, 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 에테르 결합, 티오에테르 결합 또는 디설피드 결합을 가지는 탄소 원자수 2~18의 분지를 가질 수도 있는 알킬기를 나타내고, 다만, R¹¹, R¹², 및 R¹³ 중 어느 하나는 에테르 결합, 티오에테르 결합 또는 디설피드 결합을 가지는 탄소 원자수 2~18의 분지를 가질 수도 있는 알킬기임).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 페놀계 산화 방지제를, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머를 중합하여 얻어지는 중합체 100 질량부에 대하여, 0.001~0.5 질량부가 되도록 첨가하는, 안정화 폴리머의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기 알루미늄 화합물이, 트리알킬 알루미늄인, 안정화 폴리머의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

인계 산화 방지제를, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 촉매계 또는 중합계에 첨가하는 공정을 더 포함하는 안정화 폴리머의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머가 α -올레핀인, 안정화 폴리머의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 기재된 안정화 폴리머의 제조 방법으로 얻어지는 올레핀 중합체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 안정화 폴리머의 제조 방법에 관한 것이며, 상세하게는, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 특정 페놀계 산화 방지제를 첨가해도, 모노머 중합의 저해가 억제된 안정화 폴리머의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리머는 열이나 광에 대한 안정성이 부족하고, 고온 환경이나 강한 광에 노출되면 용이하게 산화/열화되어 플라스틱 제품으로서 필요한 수명을 얻을 수 없다. 이 산화/열화를 방지하기 위하여, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 유허계 산화 방지제, 하이드록실아민 화합물, 힌더드 아민 화합물, 자외선 흡수제, 산포착제 등의 안정제를 첨가하는 것이 일반적으로 행해지고 있다. 특히, 페놀계 산화 방지제는 폴리올레핀 등의 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머로부터 얻어지는 중합체의 열산화에 대한 안정화 효과가 높고, 저장 중에 있어서의 산화 및 변색에 대한 내성을 중합체에 부여할 수 있으므로, 폴리올레핀 등의 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머로부터 얻어지는 중합체의 안정제로서 이용가치가 높다.

[0003] 종래, 폴리올레핀 등의 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머로부터 얻어지는 중합체를 안정화시키는 경우에는, 지글러계 촉매(Ziegler catalyst)나 메타로센 촉매를 사용하여 미세 분말의 중합물로서 얻어진 것에 각종 안정제를 배합하고, 조립(造粒) 장치 등을 사용하여 취급이 용이한 과립상(顆粒狀)으로 성형하여, 장기적인 안정화를 도모해 왔다.

[0004] 그러나, 최근의 중합 기술의 진전에 의해 과립상 중합물을 직접 얻는 것이 가능하게 되어 있으며, 중합물의 안정화를 위해 안정제를 배합하여 조립 장치를 사용하여, 다시 과립상으로 성형하는 것은, 중합물을 용융시켜 혼련하는 공정에 있어서 중합물을 고온 환경 하에 노출하게 되어, 분자량 저하 등의 중합물의 물성 저하를 회피할 수 없다. 또한, 안정제의 분산 불량에 대응하기 위해 필요 이상으로 첨가할 필요가 있어, 경제적으로 불리하다.

[0005] 이에, 중합물의 용융 혼련에 의한 안정제의 배합 공정을 생략하고자, 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 안정제를 첨가하는 방법에 대한 연구 개발이 진행되고 있지만, 페놀계 산화 방지제는, 중합 촉매의 촉매 활성을 저해하는 작용이 있다는 문제가 있었다.

[0006] 예를 들면, 특허 문헌 1에 있어서, 폴리올레핀에 범용의 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시메틸)메탄 등의 페놀계 산화 방지제는 중합 촉매의 촉매 활성을 저해하기 위하여, 중합 전에 첨가

할 수 없는 것으로 기재되어 있으며, 염화 마그네슘 상에 지지된 지글러 촉매에 대하여, 에테르 화합물로 착체(錯體) 형성하는 방법에 대하여 제안되어 있다.

[0007] 또한, 본 발명자들은, 특허 문헌 2~4 등에 있어서, 기존의 촉매 피드 탱크 또는 중합조에 있어서, 올레핀 중합에서 통상적으로 사용되는 유기 알루미늄 화합물 및 페놀계 산화 방지제를 혼합하여 마스킹 처리를 행함으로써, 중합 촉매의 활성을 저하시키지 않고 중합물을 안정화시키는 방법에 대하여 제안하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허출원 공개번호 평 5-271335호 공보(특히 특허 청구의 범위 및 비교예 1)
- (특허문헌 0002) 일본 특허출원 공개번호 2005-206625호 공보(특히 특허 청구의 범위)
- (특허문헌 0003) 일본 특허출원 공개번호 2005-255953호 공보(특히 특허 청구의 범위)
- (특허문헌 0004) 일본 특허출원 공개번호 2006-282985호 공보(특히 특허 청구의 범위)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 특허 문헌 1에 기재된 방법에서는, 촉매에 대한 처리가 번잡하기 때문에, 보다 간편하게 촉매 작용을 제한하지 않는 중합물의 안정화 방법이 요구되고 있다. 또한, 특허 문헌 2~4에 있어서, 에테르 결합이나 티오에테르 결합을 분자 내에 가지는 페놀계 산화 방지제에 대해서는 언급하고 있지 않았다.

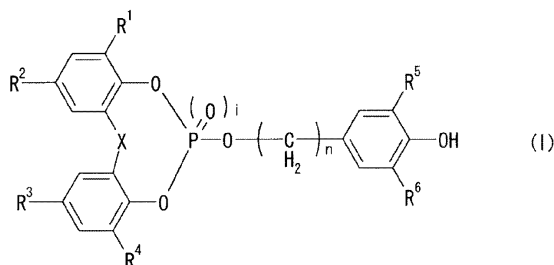
[0010] 이에, 본 발명의 목적은, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 특정 페놀계 산화 방지제를 첨가해도, 모노머의 중합 저해가 억제된 안정화 폴리머의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 전술한 과제를 해결하기 위해 검토를 거듭한 결과, 특정 에테르 결합 또는 티오에테르 결합을 가지는 페놀계 산화 방지제를 유기 알루미늄 화합물로 마스킹한 것은, 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 첨가해도 중합 촉매의 활성 저해가 억제되는 한편, 충분히 안정화된 폴리머를 얻을 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 즉, 본 발명의 안정화 폴리머의 제조 방법은, 유기 알루미늄으로 마스킹된 하기 일반식 (I), (II) 또는 (III)으로 표시되는 페놀계 산화 방지제 중 1종 이상을, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 촉매계 또는 중합계에 첨가하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

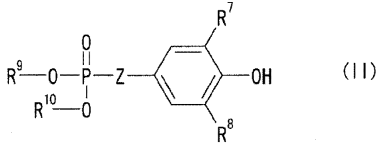
[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] (식 중에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, 및 R⁶는 각각 독립적으로, 수소 원자, 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 5~8의 시클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~12의 아릴기를 나타내고, X는 직접 결합 또는 탄소 원자수 1~4의 알킬리텐기를 나타내고, i는 0 또는 1의 수를, n은 1~6의 수를 나타낸다.)

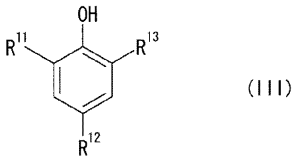
[0016] [화학식 2]



[0017]

[0018] (식 중에서, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로, 수소 원자, 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 5~8의 시클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~12의 아릴기를 나타내고, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 금속 원자를 나타내고, 금속 원자가 2가 이상의 금속인 경우에는 R⁹, R¹⁰이 하나의(동일한) 금속 원자일 수도 있고, Z는 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알킬렌기를 나타낸다.)

[0019] [화학식 3]



[0020]

[0021] (식 중에서, R¹¹, R¹², 및 R¹³은 각각 독립적으로, 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 에테르 결합, 티오에테르 결합 또는 디설피드 결합을 가지는 탄소 원자수 2~18의 분지를 가질 수도 있는 알킬기를 나타낸다. 단, R¹¹, R¹², 및 R¹³ 중 어느 하나는 에테르 결합, 티오에테르 결합 또는 디설피드 결합을 가지는 탄소 원자수 2~18의 분지를 가질 수도 있는 알킬기이다.)

[0022] 본 발명의 안정화 폴리머의 제조 방법에 있어서는, 상기 페놀계 산화 방지제를, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머를 중합하여 얻어지는 중합체 100 질량부에 대하여, 0.001~0.5 질량부가 되도록 첨가하는 것이 바람직하다.

[0023] 또한, 본 발명의 안정화 폴리머의 제조 방법에 있어서는, 상기 유기 알루미늄 화합물이, 트리알킬 알루미늄인 것이 바람직하다.

[0024] 또한, 본 발명의 안정화 폴리머의 제조 방법은, 인계 산화 방지제를, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 촉매계 또는 중합계에 첨가하는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0025] 또한, 본 발명의 안정화 폴리머의 제조 방법에 있어서는, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머가, α-올레핀인 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명의 올레핀 중합체는 상기한 안정화 폴리머의 제조 방법으로 얻어지는 것을 특징으로 한다.

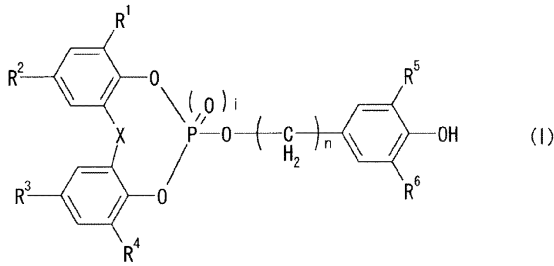
발명의 효과

[0027] 본 발명에 의해, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 특정 페놀계 산화 방지제를 첨가해도, 모노머의 중합의 저해가 억제된 안정화 폴리머의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명에 사용되는 페놀계 산화 방지제는, 상기 일반식 (I), (II) 또는 (III)으로 표시되는 화합물이다.

[0029] [화학식 1]



[0030]

[0031] (식 중에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, 및 R⁶는 각각 독립적으로, 수소 원자, 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 5~8의 시클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~12의 아릴기를 나타내고, X는 직접 결합 또는 탄소 원자수 1~4의 알킬리텐기를 나타내고, i는 0 또는 1의 수를, n은 1~6의 수를 나타낸다.)

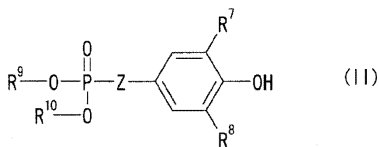
[0032] 상기 일반식 (I) 중의 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, 및 R⁶에 의해 표시되는, 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, tert-펜틸기가 있다. 이들 알킬기는, 산소 원자, 유황 원자, 또는하기의 탄소 원자수 6~12의 아릴기로 중단되어 있어도 되고, 알킬기 중의 수소 원자가, 하이드록시기, 시아노기, 알케닐기, 알케닐옥시기 등의 쇄상 지방족기, 피롤, 피란, 티오펜, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 피라졸, 이소옥사졸, 이소티아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 2H-피란, 4H-피란, 페닐, 비페닐, 트리페닐, 나프탈렌, 안트라센, 피롤리딘, 피린딘, 인돌리진, 인돌, 이소인돌, 인다졸, 퓨린, 퀴놀리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 또는 시클로알킬기 등의 환상 지방족기로 치환되어 있어도 된다. 또한, 전술한 중단 또는 치환은 조합될 수도 있다.

[0033] 상기 일반식 (I) 중의 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, 및 R⁶으로 표시되는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 5~8의 시클로알킬기로서는, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기를 예로 들 수 있다. 이들 시클로알킬기 중의 수소 원자는, 알킬기, 알케닐기, 알케닐옥시기, 하이드록시기, 또는 시아노기로 치환되어 있어도 된다. 상기 알킬기는 분지를 가지고 있어도 되고, 산소 원자, 또는 유황 원자로 중단되어 있어도 된다.

[0034] 상기 일반식 (I) 중의 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, 및 R⁶으로 표시되는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~12의 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 메틸페닐기, p-톨릴기, o-톨릴기, m-톨릴기, 부틸페닐기, 4-하이드록시페닐기, 3,4,5-트리메톡시페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 2,4-디-tert-부틸페닐기, 3,5-디-tert-부틸페닐기, 비페닐기, 나프틸기 등이 있다. 이들 아릴기 중의 수소 원자는, 하이드록시기, 시아노기, 할로젠 원자, 상기 쇄상 지방족기 또는 상기 환상 지방족기로 치환되어 있어도 된다. 상기 알킬기는 분지를 가지고 있어도 되고, 산소 원자, 또는 유황 원자에 의해 중단되어 있어도 된다.

[0035] 상기 일반식 (I) 중의 X로 표시되는 탄소 원자수 1~4의 알킬리텐기로서는, 메틸렌기, 에틸리텐기, 이소프로필리텐기, 프로필리텐기, 부틸리텐기 등을 예로 들 수 있다.

[0036] [화학식 2]



[0037]

[0038] (식 중에서, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로, 수소 원자, 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 5~8의 시클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~12의 아릴기를 나타내고, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 금속 원자를 나타내고, 금속 원자가 2가 이상의 금속인 경우에는 R⁹, R¹⁰이 하나의(동일한) 금속 원자일 수도 있고, Z는 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알킬렌기를 나타낸다.)

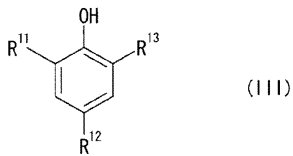
[0039] 상기 일반식 (II) 중의 R^7 및 R^8 로 표시되는 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 5~8의 시클로알킬기, 및 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 6~12의 아릴기로서는, 각각 상기 일반식 (I)과 동일한 것을 예로 들 수 있다.

[0040] 상기 일반식 (II) 중의, R^9 및 R^{10} 으로 표시되는 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~18의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소아밀기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 3,5,5-트리메틸헥실기, 이소데실기, 도데실기, 이소트리데실기, 테트라데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 트리플루오로메틸기, 클로로메틸기, 브로모에틸기, 시클로헥실기, 2-부톡시에틸기 등이 있다. 이들 알킬기는 분지를 가지고 있어도 되고, 알킬기 중의 수소 원자가, 하이드록시기, 시아노기, 할로젠 원자, 상기 쇄상 지방족기 또는 상기 환상 지방족기로 치환되어 있어도 된다.

[0041] 상기 일반식 (II) 중의, R^9 및 R^{10} 으로 표시되는 금속 원자로서는, 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, Al(OH) 등을 예로 들 수 있다.

[0042] 상기 일반식 (II) 중의 Z에 의해 표시되는 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~4의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부텐기 등이 있다. 이들 알킬렌기는, 분지를 가지고 있어도 되고, 알킬렌기 중의 수소 원자가, 하이드록시기, 시아노기, 할로젠 원자, 상기 쇄상 지방족기 또는 상기 환상 지방족기로 치환되어 있어도 된다.

[0043] [화학식 3]



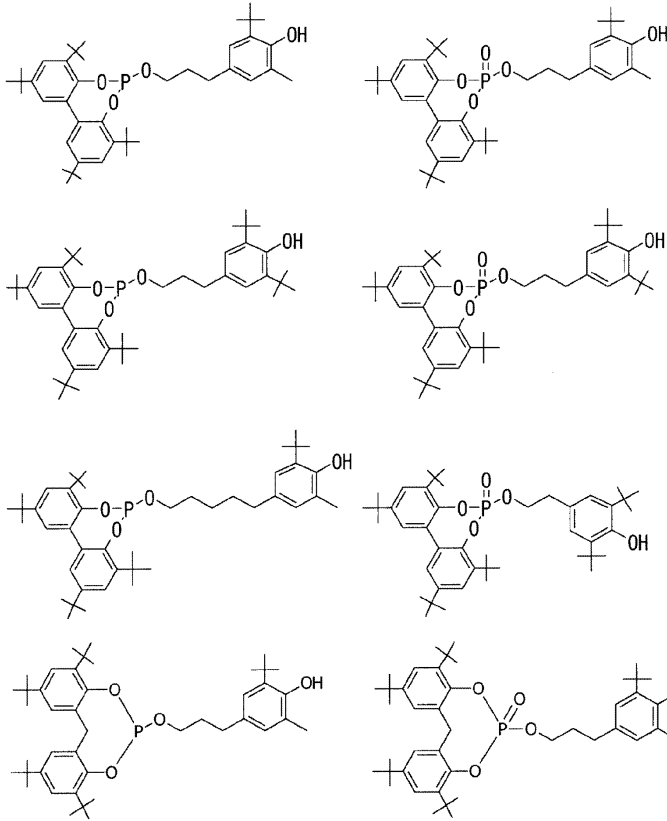
[0044]

[0045] (식 중에서, R^{11} , R^{12} , 및 R^{13} 은 각각 독립적으로, 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 에테르 결합, 티오에테르 결합 또는 디설피드 결합을 가지는 탄소 원자수 2~18의 분지를 가질 수도 있는 알킬기를 나타낸다. 단, R^{11} , R^{12} , 및 R^{13} 중 어느 하나는 에테르 결합, 티오에테르 결합 또는 디설피드 결합을 가지는 탄소 원자수 2~18의 분지를 가질 수도 있는 알킬기이다.)

[0046] 상기 일반식 (III) 중의 R^{11} , R^{12} , 및 R^{13} 으로 표시되는 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~18의 알킬기로서는, 상기 일반식 (II) 중의, R^9 및 R^{10} 의 분지 또는 치환기를 가질 수도 있는 알킬기와 같은 것을 예로 들 수 있다. 에테르 결합, 티오에테르 결합 또는 디설피드 결합을 가지는 탄소 원자수 2~18의 알킬기로서는, 상기 알킬기의 주쇄 상에, 1개 또는 2개 이상의 에테르 결합, 티오에테르기 또는 디설피드 결합을 내포하는 것을 예로 들 수 있다.

[0047] 상기 일반식 (I)로 표시되는 페놀계 산화 방지제의 구체적인 구조로서는, 하기 화합물을 예로 들 수 있다. 단, 본 발명은 이하의 화합물에 의해 제한을 받는 것은 아니다.

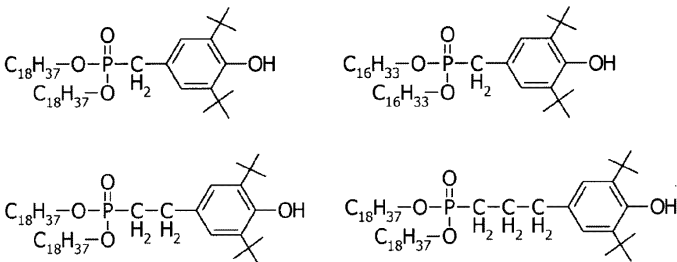
[0048] [화학식 4]



[0049]

[0050] 상기 일반식 (II)로 표시되는 페놀계 산화 방지제의 구체적인 구조로서는, 하기 화합물을 예로 들 수 있다. 단, 본 발명은 이하의 화합물에 의해 제한을 받는 것은 아니다.

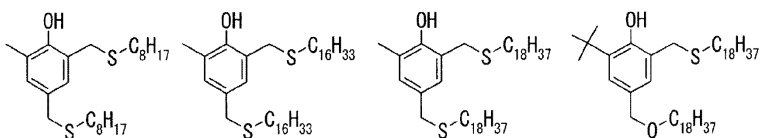
[0051] [화학식 5]



[0052]

[0053] 상기 일반식 (III)으로 표시되는 페놀계 산화 방지제의 구체적인 구조로서는, 하기 화합물을 예로 들 수 있다. 단, 본 발명은 이하의 화합물에 의해 제한을 받는 것은 아니다.

[0054] [화학식 6]



[0055]

[0056] 상기 (I), (II) 또는 (III)으로 표시되는 페놀계 산화 방지제는, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머를 중합하여 얻어지는 중합체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001~0.5 질량부, 보다 바람직하게는 0.005~0.3 질량부가 되도록 첨가된다.

[0057] 본 발명의 제조 방법은, 유기 알루미늄 화합물로 마스크된 상기 페놀계 산화 방지제 중 1종 이상을, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 전 또는 중합 중에 촉매계 또는 중합계에 첨가하는 공정을 포함하는 것이다. 상기 마스크된 페놀계 산화 방지제의 첨가 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니다. 바람직한

일형태로서는, 상기 마스크된 폐놀계 산화 방지제를, 촉매 피드 탱크, 중합 장치 또는 제조 라인에 첨가하여 혼합하는 것을 예로 들 수 있다. 그 외의 공정, 예를 들면, 촉매 조제 공정, 촉매 첨가 공정, 원재료인 모노머의 공급 공정, 모노머 중합 공정, 중합물 회수 공정 등은, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머 중합 방법에 있어서의 공지된 공정을 채용할 수 있다.

- [0058] 상기 마스크는, 불활성인 용매 중 유기 알루미늄 화합물과 폐놀계 산화 방지제를 혼합·교반함으로써 행할 수 있다. 혼합·교반에 의해, 폐놀계 산화 방지제의 폐놀성 하이드록실기의 수소가 유기 알루미늄 화합물로 치환된다. 상기 폐놀계 산화 방지제와 유기 알루미늄을 혼합·교반하고 나서 촉매계 또는 중합계에 첨가해도 되고, 폐놀계 산화 방지제와 유기 알루미늄을 각각 촉매계 또는 중합계에 첨가하여 혼합해도 된다.
- [0059] 폐놀계 산화 방지제의 마스크 반응에 있어서, 부산물로서 생성된 화합물이 모노머의 중합 반응이나 중합물에 영향을 주지 않는 경우에는 그대로 사용할 수 있지만, 부산물로서 생성된 화합물이 중합을 저해하는 경우에는, 상기 화합물을 감압 증류 제거 등에 의해 제거한 후 촉매계 또는 중합계에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0060] 상기 마스크된 폐놀계 산화 방지제는, 중합 후에 중합 촉매의 실활 처리로서 가해지는 물, 알코올 또는 산 등의 수소 공여성 화합물과 반응하여 폐놀로 재생될 수 있는 것이 바람직하다.
- [0061] 상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 알킬 알루미늄 또는 알킬 알루미늄 하이드라이드 등을 예로 들 수 있고, 알킬 알루미늄이 바람직하고, 특히 바람직하게는 트리알킬 알루미늄이다. 트리알킬 알루미늄으로서, 예를 들면, 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리-n-프로필 알루미늄, 트리아이소부틸 알루미늄, 트리-n-헥실 알루미늄, 트리-n-옥틸 알루미늄 등이 있으며, 단독 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 알킬 알루미늄 또는 알킬 알루미늄 하이드라이드와 물과의 반응에 의해 얻어지는 알루미늄옥사이드 마찬가지로 사용할 수 있다.
- [0062] 상기 불활성인 용매로서는, 지방족 및 방향족 탄화수소 화합물을 예로 들 수 있다. 지방족 탄화수소 화합물로서는, 예를 들면, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 이소옥탄 및 정제 케로신 등의 포화 탄화 수소 화합물, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄 등의 환상 포화 탄화 수소 화합물 등이 있으며, 방향족 탄화수소 화합물로서는, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 크실렌 등의 화합물이 있다. 이들 화합물 중, n-헥산, n-헵탄 또는 가솔린 유분(gasoline fraction)인 것이 바람직하게 사용된다. 불활성인 용매 중의 유기 알루미늄 화합물의 농도는, 0.001~0.5 mol/L가 바람직하고, 특히 바람직하게는, 0.01~0.1 mol/L이다.
- [0063] 본 발명에 사용되는 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머로서는, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 비닐시클로알칸, 스티렌 또는 이들의 유도체 등이 있다.
- [0064] 본 발명에 있어서 사용되는 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머는 1종이라도 되고 2종 이상의 조합이라도 되지만, 에틸렌 또는 α-올레핀 모노머의 조합인 것이 바람직하다. 예를 들면, 에틸렌 단독, 에틸렌-프로필렌의 조합, 에틸렌-프로필렌-부텐의 조합 등이 있고, 또한 α-올레핀 모노머와 비공역 디엔모노머와의 조합이라도 된다.
- [0065] 상기 중합은, 중합 촉매의 존재 하에서, 질소 등의 불활성 가스 분위기 중에서 행해지지만, 상기 불활성 용매 중에서 행해도 된다. 또한, 중합을 저해하지 않는 범위에서, 활성 수소 화합물, 미립자형 담체(擔體), 유기 알루미늄 화합물, 이온 교환성 층상 화합물, 무기 규산염을 첨가해도 된다.
- [0066] 상기 중합 촉매는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 중합 촉매를 이용 가능하며, 예를 들면, 주기율표 제3~11족의 천이 금속(예를 들면, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 철, 니켈, 납, 백금, 이트륨, 사마륨 등)의 화합물이 있다. 중합 촉매의 대표적인 것으로서는, 지글러 촉매, 티탄 함유 고체상 천이 금속 성분과 유기 금속 성분으로 이루어지는 지글러-나타 촉매, 적어도 1개의 시클로펜타디에닐 골격을 가지는 주기율표 제4족~제6족의 천이 금속 화합물과 조촉매(助觸媒) 성분으로 이루어지는 메타로센 촉매를 예로 들 수 있다. 또한, 전자 공여 화합물을 사용하면 고품질 중합체를 얻을 수 있으므로 바람직하다.
- [0067] 상기 전자 공여성 화합물로서는, 에테르계 화합물, 에스테르계 화합물, 케톤계 화합물, 알콕시실란계 화합물 등을 예로 들 수 있다. 상기 전자 공여성 화합물은, 단독 화합물을 첨가해도 되고, 필요에 따라 복수의 화합물을 첨가해도 된다.
- [0068] 상기 에테르계 화합물로서는, 예를 들면, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필 에테르, 디-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌옥사이드, 테트라하이드로퓨란, 2,2,5,5-테트라메틸테트라하이드로퓨란, 디옥산 등이 있다.

- [0069] 상기 에스테르계 화합물로서는, 예를 들면, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산-n-프로필, 아세트산 이소프로필, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산-n-프로필, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산-n-프로필, 페닐아세트산 에틸, 벤조산 메틸, 벤조산 에틸, 벤조산 페닐, 톨루엔산 메틸, 톨루엔산 에틸, 아니스산메틸, 아니스산 에틸, 메톡시벤조산 메틸, 메톡시벤조산 에틸, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 프탈산 디메틸, 프탈산 디에틸, 프탈산 디프로 필, 프탈산 디부틸, 프탈산 디이소부틸, 프탈산 디헥실, γ -부티로락톤, 에틸 셀로솔브 등이 있다.
- [0070] 상기 케톤계 화합물로서는, 예를 들면, 아세톤, 디에틸케톤, 메틸에틸케톤, 아세트페논 등이 있다.
- [0071] 상기 알콕시 실란계 화합물로서는, 예를 들면, 테트라메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, tert-부틸트리메톡시실란, i-부틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디프로필디메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, tert-부틸메틸디메톡시실란, tert-부틸에틸디메톡시실란, tert-부틸-n-프로필디메톡시실란, tert-부틸이소프로필디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 테트라에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 이소프로필트리에톡시실란, tert-부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디프로필디에톡시실란, 디이소프로필디에톡시실란, 디페닐디에톡시실란, tert-부틸메틸디에톡시실란, 시클로헥실메틸디에톡시실란, 디시클로펜틸메톡시실란 등이 있다.
- [0072] 중합 반응을 행하는 방법으로서, 통상 사용되고 있는 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄 등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소, 가솔린 유분, 수소화 디젤 유분 등의 불활성 용매의 존재 하에 액상(液相)에서 중합을 행하는 방법, 액화된 올레핀 자체를 매체로 하는 중합 방법, 액상이 실질적으로 존재하지 않는 조건 하에서, 기상에서 중합을 행하는 방법, 또는 이들을 2종 이상 조합한 중합 방법도 사용 가능하다. 또한, 중합은, 회분식(batchwise process), 연속식(continuous process)의 어느 쪽이라도 되고, 일단계 중합법 또는 다단계 중합법이라도 된다.
- [0073] 상기 중합 반응에서 사용되는 중합 조로서는, 기존의 중합 설비에 있어서의 연속 반응조를 그대로 사용하면 되고, 사이즈, 형상, 재질 등, 종래의 중합 설비를 특별히 한정하지 않고 사용 가능하다.
- [0074] 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합은, 중합을 저해하지 않는 범위에서, 상기 중합 촉매 이외의 촉매 구성 성분, 예를 들면, 담체 등을 포함해도 된다. 담체 상에 촉매를 담지한 경우, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 분체(粉體) 성상(性状)이 향상되고, 조립 공정을 생략할 수 있다.
- [0075] 상기 담체는 종류에 제한은 없지만, 예를 들면, 무기 산화물 등의 무기 담체, 다공질 폴리올레핀 등의 유기 담체가 있으며, 복수를 병용한 것이라도 된다.
- [0076] 상기 무기 담체로서는, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 산화 마그네슘, 산화 지르코늄, 산화 티탄, 산화철, 산화 칼슘, 산화 아연 등, 염화 마그네슘, 브롬화 마그네슘 등의 할로젠화 마그네슘, 마그네슘 에톡사이드 등의 마그네슘 알콕사이드 등이 있다.
- [0077] 또한, 다른 무기 담체로서는, 이온 교환성 층상 화합물을 예로 들 수 있다. 이온 교환성 층상 화합물이란, 이온 결합 등에 의해 구성되는 면이, 서로 약한 결합력으로 평행하게 중첩된 결정 구조를 가지는 것이며, 함유하는 이온이 교환 가능한 것을 말한다. 이들의 구체예로서는 카올린, 벤토나이트, 탈크, 카올리나이트, 버미큘라이트, 몬모릴로나이트군, 운모군, α -Zr(HAsO₄)₂·H₂O, α -Zr(HPO₄)₂·H₂O, α -Sn(HPO₄)₂·H₂O, γ -Ti(NH₄PO₄)₂·H₂O 등을 들 수 있다.
- [0078] 상기 유기 담체로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리메타크릴산 에스테르, 폴리아크릴산 에스테르, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르, 폴리염화비닐 등이며, 이들은, 예를 들면, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체처럼 가교되어도 상관없다. 또한, 이들 유기 담체 상에 촉매가 화학 결합한 것도 사용 가능하다.
- [0079] 이들 담체의 입경(粒直)은 일반적으로 0.1~300 μ m이며, 바람직하게는 1~200 μ m, 더욱 바람직하게는 10~100 μ m의 범위이다. 입경이 작으면 미분상(微粉狀)의 중합체가 되며, 또한 지나치게 크면 조대(粗大) 입자가 생성되는 등 분체 취급이 곤란하게 된다.

- [0080] 이들 담체의 세공(細孔) 용적은 통상 $0.1\sim 5\text{ cm}^2/\text{g}$ 이며, 바람직하게는 $0.3\sim 3\text{ cm}^2/\text{g}$ 이다. 세공 용적은, 예를 들면, BET법이나 수은 압입법 등에 의해 측정할 수 있다.
- [0081] 상기 중합물에는, 필요에 따라 또한, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머로부터 얻어지는 중합체에 통상적으로 사용되는 다른 첨가제를 배합할 수 있다. 다른 첨가제의 배합 방법으로서, 중합을 저해하는 것이 아니면, 다른 첨가제를 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 시에 첨가할 수 있고, 또한, 다른 첨가제를 목적에 따른 배합량으로 상기 중합물과 혼합하여, 압출기 등의 성형 가공기로 용융 혼련하여 조립, 성형하는 방법도 예로 들 수 있다.
- [0082] 상기 다른 첨가제로서는, 예를 들면, 인계 산화 방지제, 자외선 흡수제, 힌더드 아민 화합물, 중금속 불활성화제, 조색제, 난연제, 금속 비누, 하이드로탈사이트, 충전제, 윤활제, 대전 방지제, 안료, 염료, 가소제 등이 있다.
- [0083] 상기 인계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 트리페닐포스파이트, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸-5-메틸페닐)포스파이트, 트리스[2-tert-부틸-4-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐티오)-5-메틸페닐]포스파이트, 트리데실포스파이트, 옥틸디페닐포스파이트, 디(데실)모노페닐포스파이트, 디(트리데실)펜타에리트리톨디포스파이트, 디(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디큐밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 테트라(트리데실)이소프로필리덴디페놀디포스파이트, 테트라(트리데실)-4,4'-n-부틸리덴비스(2-tert-부틸-5-메틸페놀)디포스파이트, 헥사(트리데실)-1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)비페닐렌디포스포나이트, 9,10-디하이드로 9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)-2-에틸헥실포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)-옥타데실포스파이트, 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-tert-부틸페닐)플루오로포스파이트, 트리스(2-[(2,4,8,10-테트라키스-tert-부틸디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스포핀-6-일)옥시]에틸)아민, 2-에틸-2-부틸프로필렌글리콜과 2,4,6-트리-tert-부틸페놀의 포스파이트 등이 있으며, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트와 같은 중합 전에 첨가해도 중합에 악영향을 미치지 않는 인계 산화 방지제가 바람직하다.
- [0084] 상기 인계 산화 방지제의 사용량은, 상기 중합체 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.001~3 중량부, 보다 바람직하게는, 0.005~0.5 중량부이다.
- [0085] 상기 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논, 5,5'-메틸렌비스(2-하이드록시-4-메톡시벤조페논) 등의 2-하이드록시벤조페논류; 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디큐밀페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스(4-tert-옥틸-6-벤조트리아졸릴페놀), 2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-카르복시페닐)벤조트리아졸의 폴리에틸렌글리콜에스테르, 2-[2-하이드록시-3-(2-아크릴로일옥시에틸)-5-메틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-5-tert-부틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-5-tert-옥틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-5-tert-부틸페닐]-5-클로로벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-tert-부틸-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-tert-아밀-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-tert-부틸-5-(3-메타크릴로일옥시프로필)페닐]-5-클로로벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(2-메타크릴로일옥시메틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(3-메타크릴로일옥시-2-하이드록시프로필)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(3-메타크릴로일옥시프로필)페닐]벤조트리아졸 등의 2-(2-하이드록시페닐)벤조트리아졸류; 2-(2-하이드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-헥실옥시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥톡시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(3-C12~13 혼합 알콕시-2-하이드록시프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)페닐]-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시-3-알릴페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-3-메틸-4-헥실옥시페닐)-1,3,5-트리아진 등의 2-(2-하이드록시페닐)-4,6-디아릴-1,3,5-트리아진류; 페닐살리실

레이트, 레조르시놀모노벤조에이트, 2,4-디-tert-부틸페닐-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥틸(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 도데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 테트라데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 헥사데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 옥타데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 베헤닐(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트 등의 벤조에이트류; 2-에틸-2'-에톡시옥사닐리드, 2-에톡시-4'-도데실옥사닐리드 등의 치환옥사닐리드류; 에틸- α -시아노- β , β -디페닐아크릴레이트, 메틸-2-시아노-3-메틸-3-(p-메톡시페닐)아크릴레이트 등의 시아노아크릴레이트류; 각종 금속염, 또는 금속 킬레이트, 특히 니켈, 크롬의 염, 또는 킬레이트류 등이 있다.

[0086] 상기 자외선 흡수제의 사용량은, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001~5 질량부, 보다 바람직하게는 0.005~0.5 질량부이다.

[0087] 상기 힌더드 아민계 광 안정제로서는, 예를 들면, 2,2,6,6-테트라 메틸-4-피페리딜스테아레이트, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜스테아레이트, 2,2,6,6-테트라 메틸-4-피페리딜벤조에이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)·디(트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)·디(트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,4,4-펜타메틸-4-피페리딜)-2-부틸-2-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트, 1-(2-하이드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜/숙신산 디에틸 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-tert-옥틸아미노-s-트리아진 중축합물, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라 메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]아미노운데칸, 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]아미노운데칸, 비스{4-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸)피페리딜}데칸디오네이트, 비스{4-(2,2,6,6-테트라메틸-1-운데실옥시)피페리딜}카르보네이트, 지바·스페셜티·케미컬즈사 제품인 TINUVIN NOR 371 등이 있다.

[0088] 상기 힌더드 아민계 광 안정제의 사용량은, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001~5 질량부, 보다 바람직하게는 0.005~0.5 질량부이다.

[0089] 상기 중금속 불활성화제로서는, 살리실아미드-1,2,4-트리아졸-3-일, 비스살리실산 하이드라지드, 도테칸디오일 비스(2-(2-하이드록시벤조일)하이드라지드), 비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산)하이드라지드 등을 예로 들 수 있고, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001~10 질량부, 보다 바람직하게는, 0.05~5 질량부가 사용된다.

[0090] 상기 조핵제로서는, 예를 들면, 벤조산 나트륨, 4-tert-부틸벤조산 알루미늄염, 아디프산 나트륨 및 2나트륨비시클로[2.2.1]헵탄 2,3-디카르복실레이트 등의 카르복시산 금속염, 나트륨비스(4-tert-부틸페닐)포스페이트, 나트륨-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 및 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 인산 에스테르 금속염, 디벤질리덴소르비톨, 비스(메틸벤질리덴)소르비톨, 비스(p-에틸벤질리덴)소르비톨, 및 비스(디메틸벤질리덴)소르비톨 등의 다가 알코올 유도체, N,N',N"-트리스[2-메틸시클로헥실]-1,2,3-프로판트리카르복사미드(RIKACLEAR PC1), N,N',N"-트리스[2-메틸시클로헥실]-1,3,5-벤젠트리카르복사미드, N,N'-디시클로헥실나프탈렌디카르복사미드, 1,3,5-트리(디메틸이소프로필아미노)벤젠 등의 아미드 화합물 등이 있다.

[0091] 상기 조핵제의 사용량은, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001~10 질량부, 보다 바람직하게는 0.005~5 질량부이다.

[0092] 상기 난연제로서는, 예를 들면, 트리페닐포스페이트, 트리카레실포스페이트, 트리카실레닐포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 크레실-2,6-크실레닐포스페이트 및 레조르시놀비스(디페닐포스페이트) 등의 방향족 인산 에스테르, 페닐포스폰산 디비닐, 페닐포스폰산 디알릴 및 페닐포스폰산(1-부테닐) 등의 포스폰산 에스테르, 디페닐포스핀산 페닐, 디페닐포스핀산 메틸, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 유도체 등의 포스핀산 에스테르, 비스(2-알릴페녹시)포스파젠, 디크레실포스파젠 등의 포스파젠 화합물, 인산 멜라민, 피로인산 멜라민, 폴리인산 멜라민, 폴리인산 멜람, 폴리인산 암모늄, 인 함유 비닐벤질 화합물 및 적인(red phosphorus) 등의 인계 난연제, 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄 등의 금속 수산화물, 브롬화 비스페놀 A형

에폭시 수지, 브롬화 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 헥사브로모벤젠, 펜타브로모톨루엔, 에틸렌비스(펜타브로모페닐), 에틸렌비스테트라브로모프탈이미드, 1,2-디브로모-4-(1,2-디브로모에틸)시클로헥산, 테트라브로모시클로옥탄, 헥사브로모시클로도데칸, 비스(트리브로모페녹시)에탄, 브롬화 폴리페닐렌에테르, 브롬화 폴리스티렌 및 2,4,6-트리스(트리브로모페녹시)-1,3,5-트리아진, 트리브로모페닐말레이미드, 트리브로모페닐아크릴레이트, 트리브로모페닐메타크릴레이트, 테트라브로모 비스페놀 A형 디메타크릴레이트, 펜타브로모벤질아크릴레이트, 및 브롬화 스티렌 등의 브롬계 난연제 등이 있다.

[0093] 상기 난연제의 사용량은, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 1~70 질량부, 보다 바람직하게는, 10~30 질량부이다.

[0094] 상기 충전제로서는, 예를 들면, 탈크, 마이카, 탄산 칼슘, 산화 칼슘, 수산화 칼슘, 탄산마그네슘, 수산화 마그네슘, 산화 마그네슘, 황산 마그네슘, 수산화 알루미늄, 황산 바륨, 유리 분말, 유리 섬유, 클레이, 돌로마이트, 마이카, 실리카, 알루미늄, 티탄산 칼륨 위스커, 규회석, 섬유상 마그네슘 옥시설페이트 등이 바람직하다. 충전제는, 평균 입경(구형 내지 평판형) 또는 평균 섬유 직경(침형 내지 섬유형)이 5 μ m 이하인 것이 바람직하다. 상기, 충전제의 사용량은, 본 발명을 저해하지 않는 범위에서 적절하게 설정할 수 있다.

[0095] 상기 윤활제는, 성형체 표면에 윤활성을 부여하여 대미지 방지 효과를 높일 목적으로 가해진다. 윤활제로서는, 예를 들면, 올레산 아미드, 에루크산 아미드 등의 불포화 지방산 아미드; 배헨산 아미드, 스테아르산 아미드 등의 포화 지방산 아미드 등이 있다. 이들은 1종을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 사용해도 된다.

[0096] 상기 윤활제의 첨가량은, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.03~2 질량부, 보다 바람직하게는 0.04~1 질량부의 범위이다. 0.03 질량부 미만에서는, 원하는 윤활성을 얻을 수 없는 경우가 있고, 2 질량부를 초과하면 윤활제 성분이 중합체의 성형품 표면에 블리드아웃하거나, 물성 저하의 원인이 되는 경우가 있다.

[0097] 상기 대전 방지제는, 성형품의 대전성의 저감화나, 대전에 의한 먼지 부착을 방지할 목적으로 가해진다. 대전 방지제로서는, 양이온계, 음이온계, 비이온계 등, 다종 다양한 것이 있다. 바람직한 예로서는, 폴리옥시에틸렌 알킬아민이나 폴리옥시에틸렌알킬아미드 내지 이들의 지방산 에스테르, 글리세린의 지방산 에스테르 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 사용해도 되고, 2종 이상을 함께 사용해도 된다. 또한, 대전 방지제의 첨가량은, 상기 중합체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.03~2 질량부, 보다 바람직하게는 0.04~1 질량부이다. 대전 방지제가 지나치게 적을 경우, 대전 방지 효과가 부족하다. 한편, 과다하게 되면, 표면으로의 블리드아웃, 중합체의 물성 저하를 일으키는 경우가 있다.

[0098] 본 발명에 의해 얻어지는 중합체의 용도는 특별히 한정되지 않고, 공지의 압출 성형, 사출 성형, 중공 성형, 블로우 성형 등에 의해, 필름, 시트와 같은 형태로 성형할 수 있다. 성형품은, 자동차 부품, 가전 용품, 건축 자재, 농업용 자재, 포장용 자재, 일용 잡화, 완구 등에 사용된다.

[0099] [실시예]

[0100] 이하, 실시예, 비교예를 가지고 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예 등에 의해 제한을 받는 것은 아니다.

[0101] 실시예 1-1~1-3

[0102] (고체 Ti 촉매 성분의 조제)

[0103] 무수 염화 마그네슘 4.76 g(50 mmol), 데칸 25 ml 및 2-에틸헥실알코올 23.4 ml(150 mmol)을 130 $^{\circ}$ C에서 2시간 가열 반응을 행하여 균일 용액으로 만든 후, 이 용액 중에 무수 프탈산 1.11 g(7.5 mmol)을 첨가하고, 또한 130 $^{\circ}$ C에서 1시간 교반 반응을 행하여, 무수 프탈산을 상기 균일 용액에 용해시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 균일 용액을 실온에 냉각시킨 후, -20 $^{\circ}$ C로 유지된 사염화 티탄 200 ml(1.8 mol) 중에 1시간에 걸쳐 전량 적하(滴下)장입(裝入)했다. 장입 종료 후, 이 혼합액의 온도를 4시간에 걸쳐 110 $^{\circ}$ C로 승온(昇溫)시키고, 110 $^{\circ}$ C에 도달했을 때 디이소부틸프탈레이트 2.68 ml(12.5 mmol)를 첨가하고, 이로부터 2시간 교반하고 동일 온도로 유지하였다. 2시간의 반응 종료 후, 고온 여과에 의해 고체부를 채취하고, 이 고체부를 200 ml의 사염화 티탄에 의해 재현탁(再懸濁)한 후, 다시 110 $^{\circ}$ C에서 2시간 가열 반응을 행하였다. 반응 종료 후, 다시 고온 여과에 의해 고체부를 채취하고, 110 $^{\circ}$ C의 데칸 및 헥산에 의해, 세정액 중에 유리(遊離)된 티탄 화합물이 검출되지 않을 때까지 충분히 세정하여 고체 Ti 촉매 성분을 얻었다. 이상의 제조 방법에 의해 합성된 고체 Ti 촉매 성분은 헵탄 슬러리로써 보존하지만, 이 중 일부를 인출하여, 촉매 조성을 조사할 목적으로 건조시켰다. 이와 같이 행하여 얻어진 고체 Ti 촉매 성분의 조성은, 티탄 3.1 중량%, 염소 56.0 중량%, 마그네슘 17.0 중량% 및 이소부

틸프탈레이트 20.9 중량%였다.

[0104] (페녹사이드 용액의 조제)

[0105] 헵탄 9.9 ml, 트리에틸 알루미늄 110 mg 및 표 1에 기재된 페놀계 산화 방지제 330 mg를 혼합·교반하여 페놀계 산화 방지제를 마스킹하여, 페놀계 산화 방지제의 농도가 33 mg/mL인 페녹사이드 용액을 조제했다.

[0106] (중합)

[0107] 질소 치환한 오토클레이브(autoclave)에 헵탄 600 mL, 트리에틸 알루미늄 297 mg, 상기 페녹사이드 용액 10 mL, 디시클로펜틸디메톡시실란 0.26 mmol 및 고체 Ti 촉매 성분의 헵탄 슬러리(Ti로서 13 μ mol)를 순차적으로 가하였다. 오토클레이브 내를 프로필렌 분위기로 치환하고, 프로필렌으로 1 kgf/cm²G의 압력을 인가하고 50 $^{\circ}$ C에서 5분간 예비 중합을 행하였다. 프로필렌을 퍼징(purging)한 후, 수소 340 ml(23 $^{\circ}$ C)를 불어 넣고, 70 $^{\circ}$ C까지 승온시키고, 오토클레이브 내에 프로필렌으로 6 kgf/cm²G의 압력을 인가하고, 70 $^{\circ}$ C에서 1시간 중합 반응을 행하였다. 질소 가스로 계 내를 치환하고 나서 40 $^{\circ}$ C에서 에탄올 5 ml를 가하여 중합 반응을 정지시킨 후, 50 $^{\circ}$ C에서 감압 탈용매를 행하고, 이어서, 진공 중, 40 $^{\circ}$ C에서 폴리머를 5시간 건조시킴으로써, 폴리프로필렌 파우더를 얻었다.

[0108] 비교예 1-1

[0109] 페놀계 산화 방지제를 중합 시에 첨가하지 않은 점(표 1 참조) 이외에는, 실시예 1-1~1-3과 동일한 방법으로 폴리프로필렌 파우더를 얻었다.

[0110] (중합 거동(舉動)에 대한 영향 평가)

[0111] 얻어진 중합체의 수율(yield) 및 분자량에 의해, 중합 거동에 대한 영향을 평가했다. 촉매 활성(g-PP/g-촉매)은, 1 g의 촉매량에 대한 중합된 양을 나타낸다. 분자량은, 겔투과 크로마토 그래프(장치: 워터즈사 제조 GPC2000형, 컬럼: 워터즈사 제조 Styragel HT6E 2개와 Styragel HT2 1개, 측정 온도 135 $^{\circ}$ C, 용매: 오르토디클로로벤젠, 농도: 6 mg/10 g)에 의해 중량 평균 분자량 및 분산도(Mw/Mn)를 측정하였다.

[0112] ISO1133 규격에 준해 얻어진 중합체의 멜트플로우레이트(MFR)에 대하여 230 $^{\circ}$ C로 용융한 수지에 대하여 2.16 kg의 하중을 인가하여 압출된 용융 수지를 측정하고, 10분 환산에서의 수지의 토출량을 멜트플로우레이트(MFR)로 하였다.

[0113] [표 1]

	페놀계 산화 방지제	촉매활성에 대한 영향			
		촉매활성 (g-PP/g-촉매)	Mw	Mw/Mn	MFR
실시예 1-1	AO-1	8,300	445,000	4.2	9.9
실시예 1-2	AO-2	8,200	443,000	4.2	10.0
실시예 1-3	AO-3	8,300	444,000	4.2	9.9
비교예 1-1	—	8,200	444,000	4.2	10.1

[0114]

[0115] 1) AO-1 : 2-(1,1-디메틸에틸)-6-메틸-4-[3-[[2,4,8,10-테트라키스(1,1-디메틸에틸)디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일]옥시]프로필]페놀

[0116] 2) AO-2 : 2-메틸-4,6-비스(옥틸티오)메틸]페놀

[0117] 3) AO-3 : 디옥타데실[[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐]메틸]포스포나이트

[0118] 표 1로부터, 유기 알루미늄 화합물로 마스킹함으로써, 본 발명에 따른 페놀계 산화 방지제를 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 모노머의 중합 시에 첨가해도, 촉매 활성에 악영향을 미치지 않고 중합할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0119] 실시예 2-1~2-3 및 비교예 2-2

[0120] 상기 실시예 1-1~1-3과 동일한 방법으로, 표 2 또는 표 3에 기재된 안정제 조성물을 중합 시에 첨가하여 중합

체를 얻었다. 얻어진 중합체에 대하여, 스테아르산 칼슘염을 0.05 질량부 첨가하여 혼합하였다. 혼합 후, 2축 압출기(라보플라스트밀마이크로, 가부시키가이샤 도요정기제작소 제조)에 투입하고, 230℃의 용융 온도로 압출하고, 펠릿으로 만든 것을 다시 2축 압출기에 투입하는 것을 5회 반복하였다. 그리고, 안정제 조성물, 스테아르산 칼슘염의 첨가량은, 얻어진 중합체 100 질량부에 대한 양(질량부)이다.

[0121] 비교예 2-1 및 비교예 2-3~2-5 및 참고예 1~3

[0122] 상기 비교예 1-1에서 얻은 안정제 조성물을 배합하지 않은 중합체에 대하여, 표 3 또는 표 4에 기재된 안정제 조성물 및 스테아르산 칼슘염 0.05 질량부를 첨가하여, 혼합하였다. 혼합 후, 상기 실시예 2-1과 동일한 방법으로, 2축 압출기에 의한 가공을 5회 반복하였다. 그리고, 안정제 조성물, 스테아르산 칼슘염의 첨가량은, 얻어진 중합체 100 질량부에 대한 양(질량부)이다.

[0123] (안정화 효과의 평가)

[0124] 상기 압출 전의 중합체와 5회 압출 후의 펠릿의 분자량을 측정하여, 안정화 효과에 대하여 평가했다. 분자량은, 젤투과 크로마토 그래프(장치: 워터즈사 제조 GPC2000형, 컬럼: 워터즈사 제조 Styragel HT6E 2개와 Styragel HT2 1개, 측정 온도 135℃, 용매: 오르토디클로로벤젠, 농도: 6 mg/10 g)에 의해 중량 평균 분자량을 측정하였다.

[0125] 이들 결과에 대하여, 각각, 하기 표 2~표 4에 나타내었다.

[0126] [표 2]

	안정제 조성물	첨가량 (질량부)	첨가방법	안정화 효과	
				압출전	5회 압출후
실시예 2-1	AO-1	0.0050	중합시	446,000	406,000
	P-1 ⁴⁾	0.015			
실시예 2-2	AO-2	0.0050	중합시	445,000	402,000
	P-1 ⁴⁾	0.015			
실시예 2-3	AO-3	0.0050	중합시	444,000	396,000
	P-1 ⁴⁾	0.015			

[0127]

[0128] 4) P-1: 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트

[0129] [표 3]

	안정제 조성물	첨가량 (질량부)	첨가방법	안정화 효과	
				압출전	5회 압출후
비교예 2-1	— ⁵⁾	— ⁵⁾	— ⁵⁾	444,000	298,000
비교예 2-2	AO-4 ⁶⁾	0.0050	중합시	442,000	371,000
	P-1	0.015			
비교예 2-3	AO-1	0.0050	조립시	444,000	338,000
	P-1	0.015			
비교예 2-4	AO-2	0.0050	조립시	444,000	342,000
	P-1	0.015			
비교예 2-5	AO-3	0.0050	조립시	444,000	334,000
	P-1	0.015			

[0130]

[0131] 5) 안정제 조성물 미배합

[0132] 6) AO-4 : 비스[에틸(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트)칼슘염

[0133] [표 4]

	안정제 조성물	첨가량 (질량부)	첨가방법	안정화 효과	
				압출전	5회 압출후
참고예 1	AO-1	0.050	조립시	444,000	401,000
	P-1	0.050			
참고예 2	AO-2	0.050	조립시	444,000	402,000
	P-1	0.050			
참고예 3	AO-3	0.050	조립시	444,000	397,000
	P-1	0.050			

[0134]

[0135] 표 3의 비교예 2-2로부터 페놀계 산화 방지제가, 본 발명의 제조 방법에 따른 페놀계 산화 방지제와는 상이한 경우, 안정화 효과가 부족한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 표 3의 비교예 2-3~비교예 2-5로부터, 본 발명의 제조 방법에 따른 페놀계 산화 방지제라도, 조립 시에 첨가한 경우에는, 안정화 효과가 부족한 것을 확인할 수 있었다.

[0136] 이에 비해, 표 2의 실시예 2-1~2-3로부터, 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 중합체는, 우수한 안정화 효과가 얻어지는 것을 확인할 수 있었다.

[0137] 또한, 표 2의 실시예 2-1 및 표 4의 참고예 1, 표 2의 실시예 2-2 및 표 4의 참고예 2 및 표 2의 실시예 2-3 및 표 4의 참고예 3으로부터, 본 발명의 안정화 폴리머의 제조 방법은, 중합 후에 조립 공정에서 첨가한 경우와 비교하여, 안정제 조성물의 첨가량이 1/5이면서, 동일한 정도의 안정화 효과를 나타낸다.