



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0130896  
(43) 공개일자 2015년11월24일

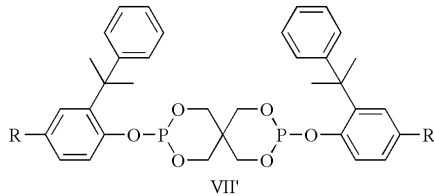
- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C07F 9/6574 (2006.01) C08K 5/524 (2006.01)<br/>C09K 15/32 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-0161383</p> <p>(22) 출원일자 2014년11월19일<br/>심사청구일자 2014년11월19일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>103116958 2014년05월14일 대만(TW)</p> | <p>(71) 출원인<br/>키텍 테크놀로지 컴퍼니., 리미티드<br/>대만, 타이페이 씨티 106, 둔화 사우스로드, 섹션 2, 넘버 57, 20층</p> <p>(72) 발명자<br/>치우 창판 크리스<br/>대만, 타이페이 씨티 106, 다안 디스트릭트, 둔화 사우스로드, 섹션 2, 넘버 57, 20층</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인 플러스</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 스피로 비스포스파이트계 화합물 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 스피로 비스포스파이트계 화합물 및 이의 용도에 관한 것이다. 당해 화합물은 화학식 VII'으로 나타낸다.



위의 화학식 VII'에서,

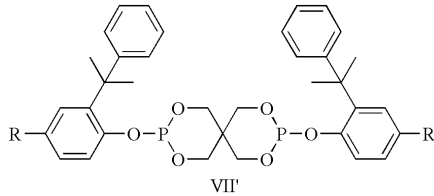
R은 C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> 알킬이다.

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

다음 화학식 VII'의 스피로 비스포스파이트계 화합물.



위의 화학식 7'에서,

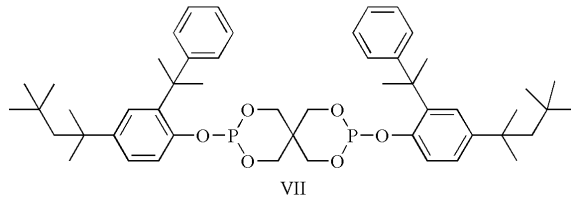
R은 C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> 알킬이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, R이 C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 알킬인 화합물.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 다음 화학식 VII인 화합물.



**청구항 4**

제1항에 따르는 스피로 비스포스파이트계 화합물을 포함하는 산화방지제.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 장애 페놀 산화방지 성분, 인계 산화방지 성분, 황계 산화방지 성분, 아민계 산화방지 성분 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 산화방지 성분을 추가로 포함하는 산화방지제.

**청구항 6**

제4항에 있어서, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 옥타데실-3-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-3급 부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 4,4'-이소프로필리덴-디페놀(비스페놀 A), 부틸화 하이드록시아니솔(BHA), N,N'-헥사메틸렌-비스-3-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐) 프로피온아미드 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 장애 페놀 산화방지 성분을 추가로 포함하는 산화방지제.

**청구항 7**

제4항에 있어서, 트리스-(2,4-디-t-부틸페닐) 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스노닐페닐 포스파이트, 페닐 디이소데실 포스파이트, 디페닐 이소데실 포스파이트, 트리페닐 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 알킬 (C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>) 비스페놀 A 포스파이트, 알킬(C<sub>10</sub>) 비스페놀 A 포스파이트, 비스-(2,4-디-t-부틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 2,4,6-트리-t-부틸페놀 포스파이트, 비스-

(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스-(2,4-디-t-부틸-6-메틸페닐) 에틸 포스파이트, 2,2',2"-니트릴로트리에탄올 트리스-(3,3',5,5'-테트라-3급 부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)-포스파이트 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 인계 산화방지 성분을 추가로 포함하는 산화방지제.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 트리스-(2,4-디-t-부틸페닐) 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스노닐페닐 포스파이트, 페닐 디이소테실 포스파이트, 디페닐 이소테실 포스파이트, 트리페닐 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 알킬 (C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>) 비스페놀 A 포스파이트, 알킬(C<sub>10</sub>) 비스페놀 A 포스파이트, 비스-(2,4-디-t-부틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 2,4,6-트리-t-부틸페놀 포스파이트, 비스-(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스-(2,4-디-t-부틸-6-메틸페닐) 에틸 포스파이트, 2,2',2"-니트릴로트리에탄올 트리스-(3,3',5,5'-테트라-3급 부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)-포스파이트 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 인계 산화방지 성분을 추가로 포함하는 산화방지제.

**청구항 9**

중합체 및

제1항 내지 제3항에서 선택되는 어느 한 항에 따르는 스피로 비스포스파이트계 화합물 또는 제4항 내지 제8항에서 선택되는 어느 한 항에 따르는 산화방지제를 포함하는 중합체 조성물.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 스피로 비스포스파이트계 화합물 또는 상기 산화방지제의 양이 중합체 100중량부당 약 0.01 내지 약 5중량부인 중합체 조성물.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 스피로 비스포스파이트계 화합물 또는 상기 산화방지제의 양이 중합체 100중량부당 약 0.05 내지 약 0.5중량부인 중합체 조성물.

**청구항 12**

제9항에 있어서, 상기 중합체가 폴리에스테르, 폴리알킬프탈레이트, 폴리우레탄, 폴리설폰, 폴리이미드, 폴리페닐렌 에테르, 스티렌계 중합체, 아크릴레이트계 중합체, 폴리아미드, 폴리아세탈, 할로겐 함유 중합체, 폴리올레핀 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 중합체 조성물.

**청구항 13**

제9항에 있어서, 상기 중합체가 열가소성 중합체인 중합체 조성물.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 중합체가 폴리아미드, 폴리하이드로카본, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐클로라이드, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리옥시메틸렌, 열가소성 폴리올레핀, 열가소성 탄성중합체, 액정 중합체, 폴리우레탄, 폴리우레아, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 열가소성 중합체인 중합체 조성물.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 중합체가 폴리하이드로카본, 폴리에스테르 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 열가소성 중합체인 중합체 조성물.

**청구항 16**

제9항에 있어서, 열 안정제, 충전제, 상용화제, 난연제, UV 흡수제, 광 안정제, 금속 불활성화제, 성핵제, 가스제, 윤활제, 유화제, 안료, 증백제, 대전방지제, 발포제 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 첨

가제를 추가로 포함하는 중합체 조성물.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 유리 섬유, 스테아르산칼슘, 탄산칼슘, 규산업, 활석, 고령토, 운모, 황산바륨, 탄화규소, 카본 블랙, 이산화규소, 수산화알루미늄 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 충전제를 포함하고, 당해 충전제의 양이 상기 중합체 100중량부당 약 0.01 내지 약 50중량부인 중합체 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 스피로 비스포스파이트계 화합물(spiro bisphosphite based compound) 및 이의 용도, 특히 중합체 조성물 중의 산화방지제로서의 이의 용도에 관한 것이다.

[0002] 우선권 주장

[0003] 본원은 2014년 5월 14일자로 출원된, 타이완 특허원 제103116958호의 이권을 주장하며, 이의 주제는 본원에서 참조로 인용된다.

[0004] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0005] 적용되지 않음

**배경 기술**

[0006] 중합체 물질은 이의 경량, 고 기계적 강도 및 저 비용 이점으로 인하여 자동차, 페인트 및 도료(coatings), 건축물 등을 포함하는 다양한 산업에서 일반적으로 적용된다. 중합체 물질의 인기로, 가공하거나 이의 수명을 증가시키는 동안 이의 특성을 강화시키고 보유하는 데 도움을 주는 첨가제가 중요한 산업이 되었다. 산화방지제는 중합체 물질에 대하여 설계된 가장 대중적인 첨가제 중의 하나가 되었다.

[0007] 산화방지제는 산화를 방지하는 화학 물질이다. 중합체 물질이 압출, 사출 성형, 컴파운딩(compounding) 등과 같은 가공 동안 열 및 공기에 노출되는 경우, "자가 산화 사이클(AOC, auto-oxidation cycle)"이라고 하는 현상으로 인하여 퍼옥실(peroxy) 라디칼 및 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)가 생성될 것이다. AOC는 변색, 용융 유량 지수(MFI, melt flow index)의 변화, 충격 강도의 손실 등과 같은, 중합체 물질의 열화를 유발할 것이다. 그러므로, 산화방지제(들)를 중합체 물질에 가하여 AOC 현상을 억제하고, 이에 따라 중합체 물질의 열화가 발생하는 것을 방지할 필요가 있다. 우수한 산화방지제는 매우 적은 투여량(예를 들면, 중합체 물질의 중량을 기준으로 하여, 0.1중량%)으로 AOC 현상에 대하여 중합체 물질에 효과적으로 도움을 줄 수 있다.

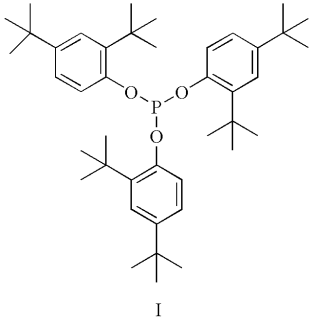
[0008] 산화방지제에는 두 가지 유형이 있는데, 1차 산화방지제와 2차 산화방지제이다. 1차 산화방지제는 유리 라디칼(free radicals)을 제거(scavenging)하는 반면, 2차 산화방지제는 과산화수소를 분해한다. 1차 산화방지제는 주로 장애(hindered) 페놀계 화합물인 반면, 2차 산화방지제는 인계 화합물, 황계 화합물 및 아민계 화합물을 포함한다. 시판중인 2차 산화방지제 중에서 인계 산화방지제는 황계 산화방지제 및 아민계 산화방지제와는 달리, 사용 기간 동안 변색하지도 않고 악취를 방출하지도 않으므로, 최대의 시장 점유율을 누리고 있다. 그러나, 대부분의 인계 산화방지제는 여전히 낮은 열 안정성 및 낮은 가수분해 안정성과 같은 이의 단점을 갖고 있다.

[0009] 열 안정성은 열가소성 중합체 물질에 대해서 역시 결정적인데, 이는 이의 사용 기간 동안, 열가소성 중합체 물질은 상승된 온도에서 가공되어야 하기 때문이다. 예를 들면, 폴리프로필렌 파이프 압출 동안, 280℃가 넘는 가공 온도가 필요하고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 같은 공업용 플라스틱을 압출하는 동안, 300℃가 넘는 가공 온도가 채택되어야 한다. 이러한 고온에서, 통상적인 인계 산화방지제는 신속하게 증발하거나 분해되거나 변색된다.

[0010] 가수분해 안정성에 대하여, 이는 수분이 존재하는 경우 산화방지제의 취급 및 저장에 결정적이다. 통상적인 인계 산화방지제는 습한 환경에서 또는 수분과 접촉시 가수분해되는 경향이 있다. 일단 가수분해가 발생되면, 인계 산화방지제는 부식성이고 변색을 유발하는 아인산(phosphorous acid)을 방출한다. 또한, 산화방지제의 표면상 가수분해는 케이킹(caking) 및 조해(deliquescence)를 유발할 것이고, 이는 가공을 훨씬 더 곤란하게

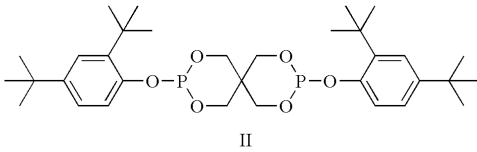
만든다.

[0011] 가수분해 안정성이 높은 인 산화방지제는 통상적으로 낮은 산화방지 효율로 손해를 입는다. 예를 들면, US 제 4,187,212호에 기재된 다음 화학식 I의 대칭 트리아릴포스파이트 구조를 갖는 화합물(관련 제품명: Irgafos® 168)은 가수분해 안정성이 탁월하다. 그러나, 이의 산화방지 효율은 스피로 비스포스파이트계 산화방지제와 같은 다른 인계 산화방지제와 비교하면 그저 그렇다. 더욱이, 열 중량 분석(TGA)으로 측정된 이의 열 안정성(1% 중량 손실에서의 온도)은 220℃에 불과하다.

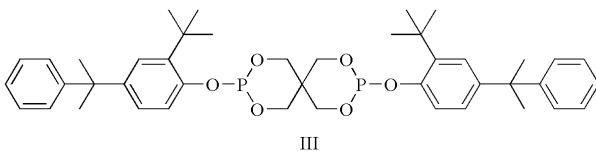


[0012]

[0013] 다음 화학식 II의 펜타에리트리톨(pentaerythritol)로부터 유도된 스피로 비스포스파이트계 산화방지제(관련 제품명: Weston® 626)는 US 제4,305,866호에 기재되어 있으며, 이는 다른 인계 산화방지제와 비교하여 최고 산화방지 효율을 나타내지만, 가수분해 안정성 및 열 안정성이 불량하다. 다음 화학식 III의 쿠밀 치환된 페놀(cumyl substituted phenol)로부터 유도된 스피로 비스포스파이트 화합물은 US 제4,983,657호에 기재되어 있으며, 이는 보다 우수한 열 안정성을 나타내지만(TGA 결과: 약 300℃), 여전히 불량한 가수분해 안정성을 동반한다. 게다가, 화학식 II와 화학식 III의 화합물 둘 다 수 일 동안 공기에 노출된 후에는 점착성 덩어리로 분해(degrading)된다.

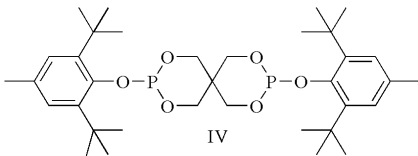


[0014]



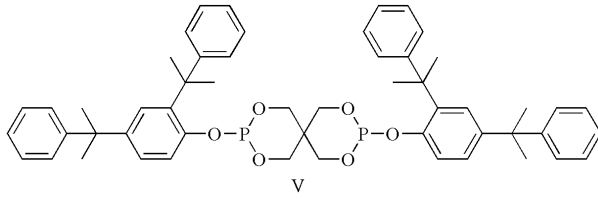
[0015]

[0016] 다음 화학식 IV의 화합물(관련 제품명: ADK STAB® PEP-36)은 US 제4,371,647호에 기재되어 있으며, 이는 가수분해 안정성이 개선되었지만, 열 안정성에 대한 추가의 개선을 나타내지 않는다.



[0017]

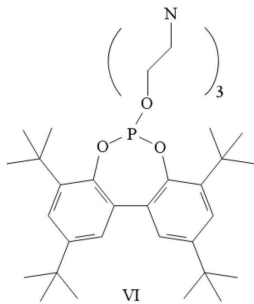
[0018] 화학식 V의 화합물(관련 제품명: Doverphos® 9228)은 US 제5,364,895호 및 US 제5,438,086호에 기재되어 있다. 당해 화합물은 열 안정성 및 가수분해 안정성이 탁월하지만, 이의 TGA 온도는 265℃에 불과하다. 더욱이, 당해 화합물은 유기 용매 중의 용해도가 낮고(예를 들면, 20℃, 헵탄 중에서 <0.01%), 용점이 매우 높아서(>225℃) 마스터배치(masterbatch) 및 컴파운딩 가공 동안 가공이 곤란하게 된다.



[0019]

[0020]

다음 화학식 VI의 또 다른 인 화합물(관련 제품명: Irgafos® 12)은 US 제4,318,845호에 기재되어 있으며, 이는 구조에 함유된 3급 아민의 염기도에 의한 이례적인 가수분해 안정성을 갖는다. 그러나, 이의 TGA 온도는 250℃에 불과하고, 280℃를 초과하는 온도에서 신속하게 변색한다. 그러므로, 화합물의 열 안정성은 고온 공정을 필요로 하는 중합체에 불충분하다. 또한, 당해 화합물의 합성은 길고 복잡하고 비용이 많이 든다.



[0021]

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

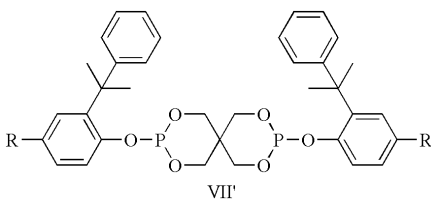
[0022]

위와 같은 사항을 고려하여, 산화방지 효율, 열 안정성 및 가수분해 안정성이 탁월한, 신규한 인계 산화방지제를 산업계에서는 여전히 찾는 중이다.

#### 과제의 해결 수단

[0023]

본 발명의 목적은 높은 가수분해 안정성 및 이례적으로 높은 열 안정성을 가지면서, 높은 산화방지 효율을 유지하는, 스피로 비스포스파이트계 화합물을 제공하는 것이다. 당해 화합물은 다음 화학식 VII'으로 나타낸다:



[0024]

[0025]

위의 화학식 7'에서,

[0026]

R은 C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> 알킬이다.

[0027]

본 발명의 또 다른 목적은 위에서 언급한 스피로 비스포스파이트계 화합물을 포함하는 산화방지제를 제공하는 것이다.

[0028]

본 발명의 또 다른 목적은 중합체; 및 스피로 비스포스파이트계 화합물 또는 위에서 언급한 산화방지제를 포함하는 중합체 조성물을 제공하는 것이다.

[0029]

위에서 기재한 목적, 기술적 특징 및 이점을 명확하게 추가로 설명하기 위하여, 본 발명을 다음과 같이 양태에 의하여 기재한다.

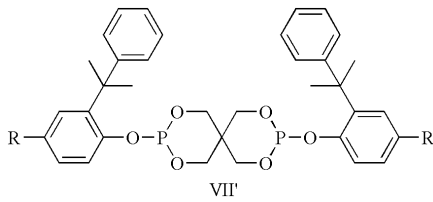
#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명의 일부 양태를 상세히 기재한다. 그러나, 본 발명의 의도를 벗어나지 않고, 본 발명은 다양한 양태에서 구현될 수 있고, 명세서에 기재된 양태로 제한되지 않아야 한다. 더욱이, 추가로 설명되지 않는 한, 본 발명의 영문 명세서(특히 특허청구범위)에서 인용된 관사("a", "the" 등)는 단수 및 복수 형태 둘 다를 포함하여야 한다.

[0031] 중합체 분해(Polymer degradation)는 화학 반응에 의하여 유발된 중합체의 물리화학적 특성 상의 열화이다. 분해의 징후는 황변, 인장 강도 손실, 충격 강도 손실, MFI 변화 등을 포함한다. 분해는 특히 중합체의 건조, 펠릿화, 컴파운딩 및 가공 공정, 중합체의 저장 및 중합체의 재생(recycling) 동안 발생하는 경향이 있다. 중합체 분해를 개선시키는 한 가지 기술은 첨가제, 특히 산화방지제의 사용을 통한 것이다.

[0032] 일반적으로 사용되는 인계 산화방지제 중에서, 스피로 비스포스파이트계 화합물은 최상의 산화방지 효율을 제공한다. 스피로 비스포스파이트와 관련된 단점은 가수분해에 대한 이의 낮은 안정성 및 높은 가공 온도(300°C 이상)에 대한 낮은 내성이다. 산화방지 용도에 대하여 통상적인 스피로 비스포스파이트계 화합물과 비교하여, 본 발명의 화합물은 벤젠 환의 파라 위치의 관능 그룹(즉, 화학식 VII'에서의 그룹 "R")이 지방족 C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> 알킬 그룹이라는 데 특징이 있다. 이는 화합물의 합성 및 적용 둘 다에 있어서 유리하다. 구체적으로, 화합물의 합성 동안, 유기 용매 중의 본 발명의 화합물의 용해도는 벤젠 환의 파라 위치에서의 관능 그룹이 방향족 그룹인 통상의 스피로 비스포스파이트계 화합물(예를 들면, 화학식 V의 화합물)의 용해도보다 현저히 우수하며, 이는 생성물의 정제에 유리하므로, 고 순도 및 안정한 품질을 갖는 생성물을 유도한다. 게다가, 본 발명의 화합물은 산화방지 효율, 열 안정성 및 가수분해 안정성이 탁월하고, 이의 TGA 온도는 320°C를 초과한다. 따라서, 본 발명의 화합물은 고온에서 가공할 필요가 있는 중합체 물질, 예를 들면, 폴리하이드로카본 및 폴리에스테르와 같은, 열가소성 중합체에 적합하다.

[0033] 구체적으로, 본 발명의 화합물은 다음 화학식 VII'으로 나타낸다.

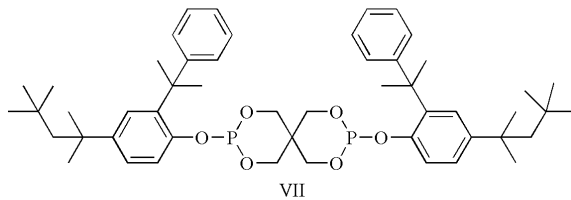


[0034]

[0035] 위의 화학식 VII'에서,

[0036] R은 C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> 알킬, 바람직하게는 C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 알킬, 보다 바람직하게는 C<sub>8</sub> 알킬이다.

[0037] 용어 "C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> 알킬", "C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 알킬" 및 "C<sub>8</sub> 알킬"은 각각 탄소수 4 내지 9, 7 내지 9 또는 8의 환형, 선형 또는 분지형 알킬 그룹, 예를 들면, 이소부틸, 3급 부틸, 네오펜틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 2급 헵틸, 3급 헵틸, n-옥틸, 이소옥틸, 2급 옥틸, 3급 옥틸, n-노닐, 이소노닐, 2급 노닐 및 3급 노닐을 나타낸다. 본 발명의 하나의 바람직한 양태에서, 본 발명의 화합물은 R이 1,1,3,3-테트라메틸부틸인, 다음 화학식 VII로 나타낸다.



[0038]

[0039] 본 발명의 화합물은 펜타에리트리톨(pentaerythritol) 및 인 트리할라이드(phosphorus trihalide)를 오르토 쿠밀(ortho cumyl) 및 파라(para) R 그룹을 갖는 페놀 그룹과 반응시켜 합성할 수 있다. 예를 들면, 화학식 VII의 화합물은 펜타에리트리톨과 삼염화인을 혼합하고 반응시킨 다음, 수득한 생성물을 2-쿠밀-4-3급 옥틸페놀과 반응시켜 제조할 수 있다. 상세한 합성 과정은 다음 실시예에 제공할 것이다.

[0040] 본 발명의 화학식 VII'의 화합물은 중합체 물질에 대한 산화방지제로서 단독으로 또는 기타 공지된 산화방지 성분과 함께 사용될 수 있다. 그러므로, 본 발명은 본 발명의 화학식 VII'의 화합물을 포함하는 산화방지제를 추가로 제공한다. 공지된 산화방지 성분은 특별히 제한되지 않으며, 어떠한 통상적인 1급 또는 2급 산화방지 성

분이라도 될 수 있다. 예를 들면, 공지된 산화방지 성분은 장애 페놀 산화방지 성분, 인계 산화방지 성분, 황계 산화방지 성분, 아민계 산화방지 성분 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다. 황계 산화방지 성분(들) 및 아민계 산화방지 성분(들)으로 인하여 발생하는 악취 문제를 피하기 위하여, 장애 페놀 산화방지 성분(들) 및 인계 산화방지 성분(들)이 바람직하다.

[0041] 장애 페놀 산화방지 성분의 예는 이들로 제한되지는 않지만, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 옥타데실-3-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-3급 부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 4,4'-이소프로필리덴-디페놀, 부틸화 하이드록시아니솔(BHA), N,N'-헥사메틸렌-비스-3-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐) 프로피온아미드 및 이들의 임의 조합물을 포함한다.

[0042] 인계 산화방지 성분의 예는 이들로 제한되지는 않지만, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐) 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스노닐페닐 포스파이트, 페닐 디이소데실 포스파이트, 디페닐 이소데실 포스파이트, 트리페닐 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 알킬 (C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>) 비스페놀 A 포스파이트, 알킬 (C<sub>10</sub>) 비스페놀 A 포스파이트, 비스-(2,4-디-t-부틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 2,4,6-트리-t-부틸페놀 포스파이트, 비스-(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스-(2,4-디-t-부틸-6-메틸페닐) 에틸 포스파이트, 2,2',2"-니트릴로트리에탄올 트리스-(3,3',5,5'-테트라-3급 부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)-포스파이트, 및 이들의 임의 조합물을 포함한다.

[0043] 기타 통상적인 산화방지 성분을 포함하는 본 발명의 산화방지제의 양태에서, 각 성분의 양은 특별히 제한되지 않지만, 필요에 따라 조절하거나 당업자에 의한 간단한 실험을 통하여 최적화시켜 보다 우수한 산화방지 효율을 얻을 수 있다.

[0044] 본 발명의 화합물은 중합체 물질에 가하여 중합체 물질의 가공 또는 중합체 물질로부터 제조한 제품의 수명 동안의 산화방지 효과를 제공함으로써, 가공 동안의 중합체 물질의 열화를 방지하고 제품의 수명을 연장시킨다. 그러므로, 본 발명은 중합체 및 본 발명에 따르는 스피로 비스포스파이트계 화합물 또는 산화방지제를 포함하는, 중합체 조성물을 추가로 제공한다. 본 발명의 중합체 조성물에서, 화학식 VII'의 화합물 또는 산화방지제의 양은 목적하는 산화방지 효율을 제공하기에 충분한 한, 특별히 제한되지 않는다. 중합체의 특성에 영향을 미치는 것을 피하기 위하여, 화학식 VII'의 화합물 또는 산화방지제는 바람직하게는 적은 투여량으로 가한다. 일반적으로 화학식 VII'의 화합물 또는 산화방지제의 양은 중합체 100중량부당 약 0.01 내지 약 5중량부, 바람직하게는 중합체 100중량부당 약 0.05 내지 약 0.5중량부, 보다 바람직하게는 중합체 100중량부당 약 0.1 내지 약 0.3중량부이다. 본 발명의 일부 양태에서, 화학식 VII'의 화합물 또는 산화방지제의 양은 중합체 100중량부당 약 0.15 내지 약 0.2중량부이다.

[0045] 본 발명의 화학식 VII'의 화합물은 어떠한 종류의 중합체 물질에라도 적합한 산화방지 성분이므로, 본 발명의 중합체 조성물의 중합체는 특별히 제한되지 않고 어떠한 공지된 중합체라도 될 수 있다. 예를 들면, 중합체는 폴리에스테르, 폴리알킬프탈레이트, 폴리우레탄, 폴리설폰, 폴리이미드, 폴리페닐렌 에테르, 스티렌계 중합체, 아크릴레이트계 중합체, 폴리아미드, 폴리아세탈, 할로젠 함유 중합체, 폴리올레핀 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다. 그러나, 본 발명의 중합체 조성물 중의 중합체는 바람직하게는 열가소성 중합체이다. 이는 열가소성 중합체가 통상적으로 켈릿화 및 컴파운드와 같은 고온 가공을 수반하고, 가공 온도는 통상적으로 250℃를 초과하므로, 특히 열 안정성이 탁월한 산화방지제를 필요로 하기 때문이다. 열가소성 중합체의 예는, 이들로 제한되지는 않지만, 폴리아미드, 폴리하이드로카본, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐클로라이드, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리옥시메틸렌, 열가소성 폴리올레핀, 열가소성 탄성중합체, 액정 중합체, 폴리우레탄, 폴리우레아, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 및 이들의 임의 조합물을 포함한다. 본 발명의 일부 양태에서, 중합체는 폴리올레핀, 폴리에스테르 및 이들의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0046] 본 발명의 중합체 조성물은 임의로 열 안정제, 충전제, 상용화제, 난연제, UV 흡수제, 광 안정제, 금속 불활성화제, 성형제, 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 증백제, 대전방지제, 발포제 등과 같은, 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하여, 작업성, 안정성 및 난연성과 같은, 중합체의 특성을 개선시킬 수 있다. 예를 들면, 다음 그룹으로부터 선택된 충전제를 본 발명의 중합체 조성물에 첨가할 수 있다: 유리 섬유, 스테아르산칼슘, 탄산칼슘, 규산염, 활석, 고령토, 운모, 황산바륨, 탄화규소, 카본 블랙, 이산화규소, 수산화알루미늄 및 이들

의 조합물. 충전제를 가하는 경우, 충전제의 양은, 중합체 물질의 특성에 영향을 미치지 않는 한, 특별히 제한되지 않는다. 일반적으로, 충전제의 양은 중합체 100중량부당 약 0.01 내지 약 50중량부이다.

[0047] 본 발명은 다음 양태에 의하여 추가로 예시되며, 이는 예시만을 위한 것이고, 본 발명의 영역은 이것으로 제한되지 않는다.

[0048] **실시예**

[0049] [제조예 1: 본 발명의 화학식 VII의 화합물(이하, "화합물 VII"이라고 함)의 제조]

[0050] 빙욕 속의 1ℓ 4구 환저 플라스크에, 펜타에리트리톨 34.1g 및 톨루엔 70g을 교반하면서 순서대로 가하였다. 20℃ 냉욕하에, 삼염화인 71.3g을 환저 플라스크에 깔때기로 30분만에 적가 방식으로 가하였다. 수득한 혼합물을 추가로 30분 동안 교반하여 반응시켰다. 이어서, 냉욕을 제거하고, 혼합물을 진공하에 30분 동안 상온이 되도록 하였다. 이어서, 트리에틸아민 51.1g과 톨루엔 140g의 혼합물을 환저 플라스크에 가하고, 수득한 혼합물을 80℃로 가열하였다. 2-쿠밀-4-3급 옥틸페놀(제조원: Schenectady International Company) 161.9g과 톨루엔 140g의 혼합물을 환저 플라스크에 깔때기로 60분만에 적가 방식으로 가하였다. 첨가를 종료한 후, 혼합물을 80℃에서 유지시켜 60분 동안 반응시켰다. 반응이 박층 크로마토그래피(TLC)를 통하여 완료된 것으로 측정된 후, 혼합물을 여과하고, 여과된 케이크를 톨루엔 70g으로 세척하였다. 여액을 합하고, 트리에틸아민 3g을 합하고, 물 100g으로 2회 추출하였다. 유기 층을 수집하고, 진공하에 농축시켰다. 농축물을 톨루엔과 메탄올의 혼합용액 중에서 재결정화시켜 백색 결정으로서 화학식 VII을 수율 82%로 수득하였다.

[0051] <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.75 (s, 18H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.39 (s, 12H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.66 (s, 12H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ArH), 1.75 (s, 4H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.55-2.60 (t, 2H, -CCH<sub>2</sub>OP-), 2.84-2.88 (d, 2H, -CCH<sub>2</sub>OP-), 3.47-3.50 (d, 2H, -CCH<sub>2</sub>OP-), 3.96-4.02 (t, 2H, -CCH<sub>2</sub>OP-), 6.85-6.87 (d, 2H, -OArH-), 7.11-7.16 (td, 8H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ArH, -OArH-), 7.20-7.24 (t, 4H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ArH), 7.54 (s, 2H, -OArH-).

[0052] <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): 30.02, 30.62, 31.79, 31.87, 32.40, 36.08, 38.33, 42.31, 57.08, 61.63, 61.86, 76.69, 77.00, 77.32, 117.19, 117.36, 124.93, 125.03, 125.36, 125.71, 128.06, 137.84, 143.96, 148.27, 148.34, 151.92.

[0053] 원소 분석: 계산치: C% = 72.83, H% = 8.39, O% = 11.41, P% = 7.37; 실측치: C% = 72.90, H% = 8.59, O% = 11.65, P% = 7.10.

[0054] 고해상도 질량 스펙트럼(전자 충격)(HRMS(EI)): 계산치: 840.46; 실측치: 840.60.

[0055] [실시예 1: 열 안정성 시험 및 가수분해 안정성 시험]

[0056] 다음의 통상의 산화방지 화합물(비교 화합물 I 내지 VI) 및 본 발명의 화학식 7의 화합물(화합물 VII)을 상온에서 80% 습도에 7일 동안 노출시켰다. TGA 온도(즉, 1% 중량 손실시의 온도) 및 노출 전 후의 화합물의 산가를 측정하고, 다음 표 1 및 2에 나타내었다.

[0057] 비교 화합물 I: Deox 68(Chitec Technology), 화학식 I의 화합물

[0058] 비교 화합물 II: Deox 604(Chitec Technology), 화학식 II의 화합물

[0059] 비교 화합물 III: US 제4,983,657호에 따라 제조됨, 화학식 III의 화합물

[0060] 비교 화합물 IV: ADK STAB® PEP-36(Adeka), 화학식 IV의 화합물

[0061] 비교 화합물 V: Doverphos® S-9228PC(Dover Chemical), 화학식 V의 화합물

[0062] 비교 화합물 VI: Irgafos® 12 (BASF), 화학식 VI의 화합물

[0063] 화합물 VII: 본 발명의 화학식 VII의 화합물

**표 1**

[0064]

상온에서 80% 습도에 7일 동안 노출하기 전/노출한 후의 각각의 화합물의 TGA 온도

화합물	I	II	III	IV	V	VI	VII
초기(°C)	220	230	302	250	266	250	321
7일 후(°C)	220	120	150	249	257	250	317

[0065]

표 1에 나타낸 바와 같이, 비교 화합물 I 내지 VI 및 화합물 VII 중에서, 화합물 III 및 본 발명의 화합물 VII만이 초기 TGA 온도가 공업용 플라스틱에 대한 통상적인 컴파운드 온도인, 280°C를 초과하였다. 특히 본 발명의 화합물 VII의 TGA 온도는 320°C를 초과하기까지 하였으며, 이는 중합체 물질이 거칠 수 있는 일반적인 가공 온도보다 현저히 높다. 더욱이, 상온에서 80% 습도에 7일 동안 노출시킨 후에는, 본 발명의 화합물 VII만이 300°C를 초과하는 TGA 온도를 보유할 수 있다. 비교 화합물 III의 TGA 온도는 150°C로 현저히 열화된다. 위의 결과는 본 발명의 화합물 VII의 열 및 가수분해 안정성이 탁월함을 나타낸다.

**표 2**

[0066]

상온에서 80% 습도에 7일 동안 노출하기 전/노출한 후의 각각의 화합물의 산가

화합물	I	II	III	IV	V	VI	VII
초기	0.03	0.08	0.06	0.04	0.87	0.01	0.02
7일 후	0.04	22.8	12.1	0.07	1.24	0.02	0.03

[0067]

산가는 화합물의 가수분해 안정성을 결정하는 지표이다. 안정한 산가 값은 화합물이 다른 저분자량 화합물(예: 인산)로 매우 약간만 분해되었고, 따라서, 가수분해 안정성이 보다 우수함을 나타낸다. 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화합물 VII의 산가 변화는 매우 작으며, 이는 본 발명의 화합물 VII의 가수분해 안정성이 탁월함을 나타낸다.

[0068]

[실시예 2: 색상 안정성 시험]

[0069]

비교 화합물 I 내지 VI 및 본 발명의 화합물 VII을 개별적으로 280°C에서 2시간 동안 가열하고, 이의 색상 변화를 관찰하고, 다음 표 3에 나타내었다.

**표 3**

[0070]

280°C에서 2시간 동안 가열하기 전/가열한 후의 각각의 화합물의 색상 변화

화합물	I	II	III	IV	V	VI	VII
초기	백색 분말	백색 분말	백색 분말	백색 분말	백색 분말	백색 분말	백색 분말
열처리 후 색상	담황색	황색	황색	담황색	황색	갈색	무색

[0071]

표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화합물 VII만이 280°C에서 2시간 동안 가열한 후 변색되지 않는다. 이는 본 발명의 화합물 VII의 열 안정성이 비교 화합물 I 내지 VI보다 현저히 우수하고, 중합체 물질의 일반적인 고온 가공에 충분함을 나타낸다.

[0072]

[실시예 3: 폴리프로필렌에서의 산화방지 효율]

[0073]

폴리프로필렌(MFI=0.3)(TAIRIPRO B1101, Formosa Chemicals & Fibre) 100중량부를 분말로 분쇄한 다음, 스테아르산칼슘 0.05중량부 및 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트)(상표명 Deox 10의 페놀성 산화방지제, Chitec Technology) 0.05중량부와 균등하게 혼합하였다. 이어서, 혼합물에 비교 화합물 I, V 또는 VI 또는 화합물 VII 0.15중량부를 가하여 폴리프로필렌 조성물을 형성하였다. 폴리프로필렌 조성물을 5 내지 10°C의 수욕 냉각 시스템을 장착한 코퍼리온 2축 압출기(Coperion twin-screw extruder)를 사용하여 280°C에서 220rpm의 스크류 속도 및 저 전단력 형태에서 컴파운드 및 펠릿화시켰다.

[0074]

수득한 펠릿을 280°C에서 5회 압출시켰다. 제1, 제3 및 제5 압출 후 ASTM E313에 따라 용융 유량 지수(MFI) 및

황변 지수(YI)를 측정하고, 결과를 다음 표 4에 나타내었다.

**표 4**

용융 유량 지수 및 황변 지수의 결과

폴리프로필렌 조성물	제1 압출시 YI	제3 압출시 YI	제5 압출시 YI	제1 압출시 MFI	제3 압출시 MFI	제5 압출시 MFI
포스파이트계 산화방지제 부재시	-20.17	-12.53	1.77	0.49	0.62	2.69
비교 화합물 I의 존재시	-20.61	-12.45	0.66	0.35	0.52	1.10
비교 화합물 V의 존재시	-20.89	-14.69	-5.16	0.34	0.49	0.75
비교 화합물 VI의 존재시	-20.83	-14.81	-6.73	0.34	0.47	0.71
화합물 VII의 존재시	-21.10	-17.81	-7.89	0.33	0.40	0.61

표 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화합물 VII을 가한 폴리프로필렌 조성물로부터 수득한 펠릿의 용융 지수 및 황변 지수의 변화가 가장 작다. 이러한 결과는 본 발명의 화합물 VII이 탁월한 산화방지 효율을 갖고, 다중 압출 후 열화로부터 폴리프로필렌 펠릿을 가장 잘 보호할 수 있었음을 나타낸다.

[실시예 4: 폴리에틸렌에서의 산화방지 효율]

폴리에틸렌(MFI=3)(NA 112-27, USI Corporation) 100중량부를 분말로 분쇄한 다음, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트)(상표명 Deox 10의 페놀성 산화방지제, Chitec Technology) 0.05중량부와 균등하게 혼합하였다. 이어서, 혼합물에 비교 화합물 I, V 또는 VI 또는 화합물 VII 0.15중량부를 가하여 폴리에틸렌 조성물을 형성하였다. 폴리에틸렌 조성물을 5 내지 10℃의 수욕 냉각 시스템을 장착한 코퍼리온 2축 압출기를 사용하여 220℃에서 220rpm의 스크류 속도 및 저 전단력 형태에서 컴파운드 및 펠릿화시켰다.

수득한 펠릿을 220℃에서 5회 압출시켰다. ASTM E313에 따르는 용융 유량 지수(MFI) 및 황변 지수(YI)를 제1, 제3 및 제5 압출 후 측정하였다. 결과를 다음 표 5에 나타내었다.

**표 5**

용융 유량 지수 및 황변 지수의 결과

폴리에틸렌 조성물	제1 압출시 YI	제3 압출시 YI	제5 압출시 YI	제1 압출시 MFI	제3 압출시 MFI	제5 압출시 MFI
포스파이트계 산화방지제 부재시	-17.92	-15.41	-13.42	2.35	2.36	2.20
비교 화합물 I의 존재시	-18.61	-16.19	-14.04	2.35	2.31	2.40
비교 화합물 V의 존재시	-17.67	-15.06	-14.23	2.38	2.36	2.38
비교 화합물 VI의 존재시	-17.46	-15.08	-14.81	2.36	2.34	2.45
화합물 VII의 존재시	-18.82	-16.70	-15.54	2.34	2.36	2.34

표 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화합물 VII을 가한 폴리에틸렌 조성물로부터 수득한 펠릿의 용융 유량 지수 및 황변 지수의 변화는 매우 작다. 이러한 결과는 본 발명의 화합물 VII이 탁월한 산화방지 효율을 갖고, 다중 압출 후 열화로부터 폴리에틸렌 펠릿을 효과적으로 보호할 수 있었음을 나타낸다.

[실시예 5: 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)에서의 산화방지 효율]

폴리부틸렌 테레프탈레이트(CCP PBT 4130-104D, 유리 섬유 및 난연제 함유, Chang Chun Plastics) 100중량부를 분말로 분쇄한 다음, 비교 화합물 I, V 또는 VI 또는 화합물 VII 0.2중량부와 혼합하여 폴리부틸렌 테레프탈레이트 조성물을 형성하였다. 수득한 조성물을 250rpm의 스크류 속도, 40kg/hr의 산출 속도에서 300℃하에 코퍼리온 2축 압출기를 사용하여 컴파운드 및 펠릿화시켰다.

수득한 펠릿을 250℃에서 시험편으로 성형하였다. 시험편을 120℃에서 7일 동안 노화시키고, ASTM D256에 따르는 충격 강도 및 ASTM E313에 따르는 황변 지수(YI)를 노화 시험 전후에 측정하였다. 결과를 다음 표 6에 나타

내었다.

**표 6**

황변 지수 및 충격 강도의 결과

폴리부틸렌 테레프탈레이트 조성물	노화 전 YI	노화 후 YI	노화 전 충격 강도(J/m <sup>2</sup> )	노화 후 충격 강도(J/m <sup>2</sup> )
포스파이트계 산화방지제 부재시	6.06	8.76	8.09	6.93
비교 화합물 I 존재시	5.74	7.25	8.72	7.75
비교 화합물 V 존재시	5.48	6.39	7.14	7.24
비교 화합물 VI 존재시	5.47	6.57	8.03	7.92
화합물 VII 존재시	5.50	6.15	8.86	8.42

표 6에 나타낸 바와 같이, 노화 시험 전후에 본 발명의 화합물 VII을 가한 폴리부틸렌 테레프탈레이트 조성물에 의하여 수득한 시험편의 황변 지수 및 충격 강도의 변화는 매우 작다. 특히, 황변 지수의 변화는 시험편들 중에서 가장 작았다. 이러한 결과는 또한 본 발명의 화합물 VII의 탁월한 산화방지 효율을 나타낸다.

위의 실시예들은 본 발명의 상세한 기술 내용 및 발명 특징을 설명하기 위한 것일 뿐이지, 본 발명의 범위를 제한하려는 것은 아니다. 당업자에 의하여 용이하게 수행될 수 있는 어떠한 변경 및 대체라도 본 발명의 특징 및 의도를 벗어나지 않고 본 발명의 범위에 포함되어야 한다. 따라서, 본 발명의 범위는 다음 특허청구범위에서 청구된다.