(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C07F 7/08

(11) 공개번호 특2002-0018190
(43) 공개일자 2002년03월07일

(21) 출원번호 10-2001-7013214
(22) 출원일자 2001년10월16일
번역문 제출일자 2001년10월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2000/03454
(86) 국제출원출원일자 2000년04월17일
(87) 국제공개번호 WO 2000/64965
(87) 국제공개일자 2000년11월02일

(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트, 안티구아바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 알제리, 스페인, 핀랜드, 영국, 그레나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 유고슬라비아, 남아프리카, 짐바브웨,
AP ARIPO특허: 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 기네비쏘, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 99810353.5 1999년04월27일 EP(EP)
99810354.3 1999년04월27일 EP(EP)

(71) 출원인 시바 스폐셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드
스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141

(72) 발명자 카로자 프리모
이탈리아 아이-37139 베로나 7 비아 칼라브리아
보르자타 발레리오
이탈리아 아이-40127 볼로냐 2 비아 노벨리
다로이트 지오바니
이탈리아 아이-40037 사쏘 마르코니 1/5 비아 라노
샤트길리아로글루 크리소스토모스
이탈리아 아이-40125 볼로냐 19 비아 산 비탈레

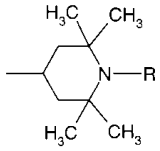
(74) 대리인 백덕열
이태희

심사청구 : 없음

(54) 입체장애 아민기를 함유하는 폴리실란 안정화제

요약

본 발명은 2개 이상의 Si 원자를 갖는 폴리실란 주쇄 및 하기 화학식의 기를 함유하는 화합물에 관한 것이다:



식중에서, R은 수소, C_1-C_8 알킬, -O·, -OH, $-CH_2CN$, C_1-C_{18} 알콕시, C_5-C_{12} 시클로알콕시, C_3-C_6 알케닐, 비치환되거나 페닐상에서 1, 2 또는 3개의 C_1-C_4 알킬에 의해 치환된 C_7-C_9 페닐알킬; 또는 C_1-C_8 아실임.

명세서

기술분야

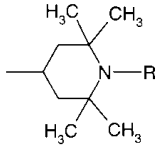
본 발명은 폴리실란 주쇄 및 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜 기를 함유하는 화합물, 이들의 유기물질, 특히 합성중합체에 대한 광안정화제, 열안정화제 및 산화안정화제로서의 용도, 및 이렇게 안정화된 유기물질에 관한 것이다.

배경기술

폴리실란 주쇄 및 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜 기를 함유하는 안정화제는 예컨대 US-A-4,234,700호, US-A-5,134,233호, US-A-5,219,905호, US-A-5,514,738호, US-A-5,561,179호, GB-A-2,295,619호 및 US-A-5,726,226호에 기재되어 있다. 일부 폴리실란 안정화제는 EP-A-836,635호에 기재되어 있다. 폴리(히드로실란)의 자가산화는 씨.샤트길리아로글루 일행에 의해 Organometallics 1998, 17, 2169-2176에 개시되어 있다.

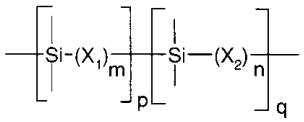
발명의 상세한 설명

보다 상세하게는, 본 발명은 2개 이상의 Si 원자를 갖는 폴리실란 주쇄 및 하기 화학식의 기를 함유하는 화합물에 관한 것이다:



식중에서, R은 수소, C_1-C_8 알킬, -O·, -OH, $-CH_2CN$, C_1-C_{18} 알콕시, C_5-C_{12} 시클로알콕시, C_3-C_6 알케닐, 비치환되거나 페닐상에서 1, 2 또는 3개의 C_1-C_4 알킬에 의해 치환된 C_7-C_9 페닐알킬; 또는 C_1-C_8 아실임.

상기 주쇄는 예컨대 하기 화학식에 상응한다:

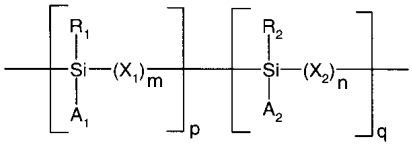


식중에서, X_1, X_2, m, n, p 및 q는 하기 정의한 바와 같다.

Si 원자만을 함유하는 주쇄(m 및 n은 0)가 특히 바람직하다.

본 발명은 특히 하기 화학식(I)의 화합물에 관한 것이다:

화학식 I



식중에서,

p는 2 내지 100의 수이고 또 q는 0 또는 2 내지 90의 수이며;

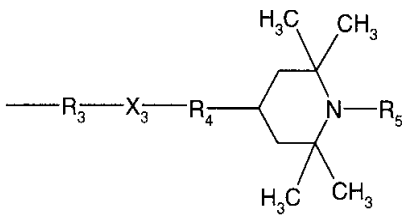
m 및 n은 서로 독립해서 0 또는 1이고;

R_1 및 R_2는 서로 독립해서 하기 정의한 화학식(II) 또는 (III)의 기이거나, 또는 수소, C_1-C_{18} 알킬, 비치환되거나 1, 2 또는 3개의 C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 알콕시에 의해 치환된 C_5-C_{12} 시클로알킬; 비치환되거나 페닐상에서 1,2 또는 3개의 C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 알콕시에 의해 치환된 페닐; 비치환되거나 페닐상에서 1,2 또는 3개의 C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 알콕시에 의해 치환된 C_7-C_9 페닐알킬이고;

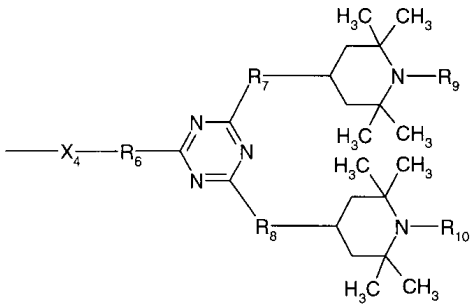
X_1 및 X_2는 서로 독립해서 C_2-C_{12} 알킬렌이며;

A_1은 하기 화학식(II) 또는 (III)의 기이고;

화학식 II



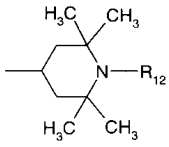
화학식 IIII



식중에서, R_3은 직접결합 또는 C_2-C_{12} 알킬렌이고,

R_4, R_6, R_7 및 R_8은 서로 독립해서 -O- 또는 >N-R_{11} 이고, 이때 R_{11}은 수소, C_1-C_8알킬, C_5-C_{12} 시클로알킬 또는 하기 화학식(IV)의 기이며,

화학식 IV



식중에서,

R_5, R_9, R_{10} 및 R_{12}는 서로 독립해서 수소, C_1-C_8알킬, -O·, -OH, -CH_2CN, C_1-C_{18} 알콕시, C_5-C_{12} 시클로알콕시, C_3-C_6알케닐, 비치환되거나 페닐상에서 1, 2 또는 3개의 C_1-C_4알킬에 의해 치환된 C_7-C_9페닐알킬; 또는 C_1-C_8아실이고,

X_3은 직접결합 또는 >C=O이며, 또

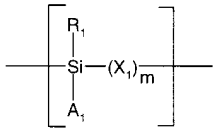
X_4는 C_2-C_{12} 알킬렌이고;

A_2는 상기 화학식(II) 또는 (III)의 기이거나, 또는 수소, C_1-C_{12} 알킬, 비치환되거나 1, 2 또는 3개의 C_1-C_4알킬 또는 C_1-C_4알콕시에 의해 치환된 C_5-C_{12} 시클로알킬이며; 또

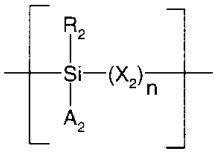
상기 R_1, R_2, X_1, X_2, A_1 및 A_2기 각각 뿐만 아니라 변수 m 및 n 각각은 화학식(I)의 개별 반복단위체에서 동일하거나 상이한 의미를 가질 수 있고; 또 화학식(I)의 화합물이 공중합체이면, 이들은 랜덤, 교대 또는 블록 분포의 개별 반복단위체를 가질 수 있다.

본 발명의 바람직한 구체예중의 하나는 하기 화학식(A)의 구조 단위체가 하기 화학식(B)의 구조 단위체와 상이한 상기 화학식(I)의 화합물에 관한 것이다:

화학식 A



화학식 B



18개 이하의 탄소원자를 함유하는 알킬의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 2-부틸, 이소부틸, 삼차부틸, 펜틸, 2-펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실, t-옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 헥사데실 및 옥타데실이다. R_1 및 R_2 의 바람직한 의미중의 하나는 C_1 - C_{12} 알킬이다. R_5, R_9, R_{10} 및 R_{12} 의 바람직한 의미중의 하나는 C_1 - C_4 알킬, 특히 메틸이다. R_{11} 의 바람직한 의미중의 하나는 C_1 - C_4 알킬이다.

18개 이하의 탄소원자를 함유하는 알콕시의 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, 펜톡시, 이소펜톡시, 헥속시, 헵톡시, 옥톡시, 데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 헥사데실옥시 및 옥타데실옥시이다. C_6 - C_{12} 알콕시, 특히 헵톡시 또는 옥톡시는 R_5, R_9, R_{10} 및 R_{12} 의 바람직한 의미중의 하나이다.

6개 이하의 탄소원자를 함유하는 알케닐의 예는 알릴, 2-메틸알릴, 부테닐 및 헥세닐이다. 1-위치의 탄소원자가 포화된 알케닐이 바람직하고 알릴이 특히 바람직하다.

비치환되거나 또는 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 C_5 - C_{12} 시클로알킬의 예는 시클로펜틸, 메틸시클로펜틸, 디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실, 메톡시시클로헥실, 디메틸시클로헥실, 트리메틸시클로헥실, 삼차부틸시클로헥실, 시클로옥틸, 시클로데실 및 시클로도데실이다. 시클로헥실이 바람직하다.

C_5 - C_{12} 시클로알콕시의 예는 시클로펜톡시, 시클로헥속시, 시클로헵톡시, 시클로옥톡시, 시클로데실옥시 및 시클로도데실옥시이다. C_5 - C_8 시클로알콕시, 특히 시클로펜톡시 및 시클로헥속시가 바람직하다.

1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 페닐의 예는 메틸페닐, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, 삼차부틸페닐, 디삼차부틸페닐, 3,5-디삼차부틸-4-메틸페닐, 메톡시페닐, 에톡시페닐 및 부톡시페닐이다.

비치환되거나 또는 페닐상에서 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 C_7 - C_9 페닐알킬의 예는 벤질, 메틸벤질, 메톡시벤질, 디메틸벤질, 트리메틸벤질, 삼차부틸벤질 및 2-페닐에틸이다. 벤질이 바람직하다.

8개 이하의 탄소원자를 함유하는 아실(지방족, 시클로지방족 또는 방향족)의 예는 포밀, 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 펜타노일, 헥사노일, 헵타노일 및 옥타노일이다. C_1 - C_8 알카노일 및 벤조일이 바람직하다. 아세틸이 특히 바람직하다.

12개 이하의 탄소원자를 함유하는 알킬렌의 예는 에틸렌, 프로필렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 옥타메틸렌, 데카메틸렌 및 도데카메틸렌이다. R_3 및 X_4 는 바람직하게는 C_2 - C_{10} 알킬렌이다. 특히 바람직한 R_3 및 X_4 의 의미는 C_3 - C_{10} 알킬렌이다.

p는 바람직하게는 2 내지 50, 특히 2 내지 20의 수이다.

q는 바람직하게는 0 또는 2 내지 45의 수, 특히 2 내지 18이다.

특히 바람직한 구체예에 따르면, q는 p+q의 합의 0 내지 90%로 다양할 수 있다. p:q 몰비는 예컨대 1:9 내지 9:1 또는 1:4 내지 4:1 또는 1:2 내지 2:1이다.

R_1 및 R_2 는 서로 독립해서 C_1 - C_{18} 알킬, 비치환되거나 또는 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 C_5 - C_{12} 시클로알킬; 비치환되거나 또는 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 페닐; 비치환되거나 또는 페닐상에서 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 C_7 - C_9 페닐알킬이고; 또

A_2 는 예컨대 수소, C_1 - C_{12} 알킬, 비치환되거나 또는 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 C_5 - C_{12} 시클로알킬이다.

R_1 은 예컨대 수소 또는 화학식(II) 또는 (III)의 기이고;

R_2 는 예컨대 수소, 화학식(II) 또는 (III)의 기, C_1 - C_{18} 알킬, 비치환되거나 또는 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 C_5 - C_{12} 시클로알킬; 비치환되거나 또는 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 페닐; 비치환되거나 또는 페닐상에서 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 C_7 - C_9 페닐알킬이고; 또

A_2 는 예컨대 수소, 화학식(II) 또는 (III)의 기, C_1 - C_{12} 알킬, 비치환되거나 또는 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 C_5 - C_{12} 시클로알킬이다.

R_5, R_9, R_{10} 및 R_{12} 는 서로 독립해서 수소, C_1 - C_4 알킬, -OH, C_6 - C_{12} 알콕시, C_5 - C_8 시클로알콕시, 알릴, 벤질 또는 아세틸, 특히 수소 또는 메틸과 같은 C_1 - C_4 알킬이다.

R_1 및 R_2 는 서로 독립해서 바람직하게는 C_1 - C_{16} 알킬 또는 페닐이다. R_2 의 바람직한 의미는 수소이다.

변수 m 및 n은 바람직하게는 0이다.

바람직한 화학식(II)의 화합물은 m 및 n이 0이고 R_1 이 수소 또는 화학식(II)의 기인 화합물이다.

X_3 은 바람직하게는 직접결합이다.

화학식(I)의 바람직한 화합물은,

R_2 가 수소, C_1 - C_{16} 알킬, 비치환되거나 메틸에 의해 치환된 C_5 - C_8 시클로알킬; 페닐 또는 벤질이고;

X_1 및 X_2 는 서로 독립해서 C_2 - C_8 알킬렌이며;

A_1 은 화학식(II) 또는 (III)의 기이고, 이때

R_3 은 C_2 - C_{10} 알킬렌이며, 또

R_4, R_6, R_7 및 R_8 은 서로 독립해서 -O- 또는 >N-R_{11} 이고, 이때 R_{11} 기는 수소, C_1 - C_6 알킬 또는 화학식(IV)의 기이며; 또

A_2 가 수소, 화학식(II)의 기, C_1 - C_8 알킬 또는 C_5 - C_8 시클로알킬인 화합물이다.

화학식(I)의 바람직한 화합물은,

m 및 n이 0이고;

R_1 이 수소 또는 화학식(II)의 기이며;

R_2 가 수소이고;

A_1 은 화학식(II) 또는 (III)의 기이고;

A_2 는 화학식(II)의 기이며;

R_3 은 C_2 - C_{10} 알킬렌이고;

R_4, R_6, R_7 및 R_8 은 서로 독립해서 -O- 또는 > N - R_{11} 이고, 이때 R_{11} 기는 수소 독립해서 수소, C_1 - C_4 알킬 또는 화학식(IV)의 기이며; 또

X_3 은 직접결합이고; 또

X_4 는 C_2 - C_{10} 알킬렌인 화합물이다.

화학식(I)의 바람직한 화합물은,

R_1 및 R_2 는 서로 독립해서 C_1 - C_{16} 알킬, 비치환되거나 또는 메틸에 의해 치환된 $_5$ - C_8 시클로알킬; 페닐 또는 벤질이고;

X_1 및 X_2 는 서로 독립해서 C_2 - C_8 알킬렌이며;

A_1 은 화학식(II) 또는 (III)의 기이고, 이때 R_3 은 C_2 - C_{10} 알킬렌이고; 또

R_4, R_6, R_7 및 R_8 은 서로 독립해서 -O- 또는 - > N - R_{11} 이고, 이때 R_{11} 은 수소, C_1 - C_6 알킬 또는 화학식(IV)의 기이며; 또

A_2 는 수소, C_1 - C_8 알킬 또는 C_5 - C_8 시클로알킬인 화합물이다.

화학식(I)의 바람직한 화합물은,

R_1 및 R_2 는 서로 독립해서 C_1 - C_{12} 알킬 또는 페닐이고;

A_1 은 화학식(II) 또는 (III)의 기이고, 이때 R_3 은 C_2 - C_{10} 알킬렌이고;

R_4, R_6, R_7 및 R_8 은 서로 독립해서 -O- 또는 - > N - R_{11} 이고, 이때 R_{11} 은 수소 또는 C_1 - C_4 알킬이며;

X_4 는 C_2 - C_{10} 알킬렌이고; 또

A_2 는 수소인 화합물이다.

본 발명의 바람직한 구체예는,

m 및 n은 0이고;

R_1 이 수소, C_1 - C_{12} 알킬, 페닐 또는 화학식(II)의 기이고;

R_2 는 수소, C_1 - C_{12} 알킬 또는 페닐이며;

A_1 은 화학식(II) 또는 (III)의 기이고;

A_2는 수소 또는 화학식(II)의 기이며;

R_3은 C_2-C_{10} 알킬렌이며;

R_4, R_6, R_7 및 R_8은 서로 독립해서 -O- 또는 ->N-R_{11} 이고, 이때 R_{11} 기는 수소, C_1-C_4 알킬 또는 화학식(IV)의 기이고; 또

X_4는 C_2-C_{10} 알킬렌인 화합물이다.

화학식(I)의 화합물에서 자유 가를 포화시키는 말단 기의 정의는 이들의 제조에 사용된 방법에 따라 상이하다. 말단기는 화합물의 제조후에 변형될 수 있다.

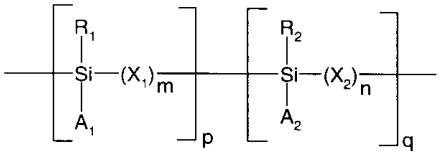
말단기는 R_1 및 R_2에 대해 정의된 의미중의 하나이거나 -O-Si(E)$_3$기 또는 -Si(E)$_3$기이며, 이때 E 기는 독립해서 C_1-C_8 알킬 또는 페닐이다. 수소가 특히 바람직한 말단 기이다.

p+q의 합이 3 내지 10이면, 화학식(I)에서 자유가가 합쳐져서 직접결합을 형성할 수 있다.

본 발명의 화합물, 특히 화학식(I)의 화합물은 공지 방법과 유사하게 제조할 수 있다. 일부 제조 실시예를 이하에 나타낸다.

하기 화학식(1)의 폴리실란 화합물은 예컨대 화학식(II) 또는 (III)의 기를 형성할 수 있는 적당량의 알켄 유도체와 반응할 수 있다:

화학식 1



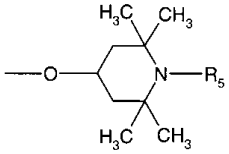
식중에서, R_1, R_2, X_1, X_2, A_1, A_2, m, n, p 및 q는 상기 정의된 바와 같고, 단 R_1, R_2, A_1 및 A_2는 화학식(II) 또는 (III)의 기와는 상이하며 또 R_1, R_2, A_1 및 A_2의 적어도 하나는 수소일 수 있다. 이러한 알켄 유도체의 일부는 본 명세서에 참고문헌으로 포함된 US-A-5,134,233호 및 US-A-5,219,905호에 기재되어 있다.

히드로실릴화반응(Hsiao; J.A,C.S. 116, 9779 (1994) 및 샤트길리아로글루; Acc. Chem. Res. 25, 188(1992))은 촉매량의 라디칼 개시제, 예컨대 2,2'-아조-비스이소부티로니트릴과 같은 아조니트릴, 또는 디-삼차부틸 퍼옥사이드 또는 아밀 퍼옥사이드와 같은 알킬 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드와 같은 아실 퍼옥사이드, 또는 삼차부틸히드로퍼옥사이드와 같은 알킬 히드로퍼옥사이드 존재하에서 유리하게 실시되는 자유 라디칼 치환반응이다. 2,2'-아조-비스이소부티로니트릴 및 디-삼차부틸 퍼옥사이드가 바람직하다.

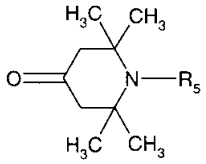
상기 반응은 톨루엔, 크실렌, 벤젠, 트리메틸벤젠, 삼차부틸벤젠, 2,5-디메틸테트라히드로푸란, 디옥산, 옥탄, 데칸, 도데칸 또는 시클로헥산과 같은 불활성 유기 용매중에서 실시될 수 있다. 상기 반응은 일정하게 실시될 수 있다. 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠 또는 시클로헥산이 바람직하다. 상기 반응 온도는 예컨대 60 내지 220℃, 특히 60 내지 140℃이다.

R_1, R_2, A_1 및/또는 A_2가 하기 화학식(2)의 기이면, 상기 화학식(I)의 화합물은 화학식(1)의 화합물(식중, 상응하는 R_1, R_2, A_1 및/또는 A_2는 수소임)을 상술한 조건하에서 적당량의 화학식(3)의 화합물과 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다:

화학식 2



화학식 3



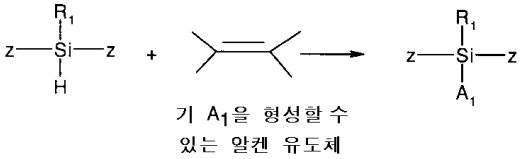
식중에서, R_5는 상기 정의한 바와 같다.

화학식(3)의 화합물은 공지 방법에 의해 제조할 수 있으며 시판되고 있다.

화학식(1)의 폴리실란 화합물은 미국 특허출원 08/981,433호에 상응하며 본 명세서에 참고문헌으로 포함된 EP-A-836,635호에 기재된 방법과 유사하게 제조할 수 있다.

m, n 및 q가 0이면, 화학식(I)의 화합물은 기 A_1을 형성할 수 있는 알켄 유도체를 적합한 실란 화합물과 반응시키는 하기 반응식(a)에 따라 제조할 수 있다:

반응식 a



식중에서, Z는 예컨대 Cl 또는 -O-Z_1 또는 -N(Z_1)$_2$이고, Z_1은 예컨대 C_1-C_{10} 알킬임.

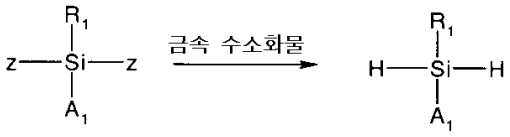
상기 히드로실릴화반응(J.L.Speier, J. A. Webster 및 G.H.Barnes; J.A. C.S. 79, 974 (1957))은 바람직하게는 테트라히드로푸란, 디옥산, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 톨루엔 또는 크실렌과 같은 불활성 유기 용매중, 60 내지 150℃의 온도, 예컨대 80 내지 130℃에서 촉매량의 Pd, Pt 또는 Rh 또는 이들의 착물 존재하에서 실시된다.

Z가 Cl이면, 폴리실란의 형성은 예컨대 적합한 치환된 디클로로실란 및 모노클로로실란을 JP91-45479(Chem.Abstr.118: 103000 및 Derwent 92-361941/44) 및 J.Chem. Rev. 89, 1359-1410, 1989)에 기재된 반응물인 Na 또는 Mg와 부르츠(Wurtz's) 커플링반응(올리고머화반응)시키는 것에 의해 실시할 수 있다. 이 반응은 용융된 Na를 사용하거나 또는 탄화수소 용매 또는 톨루엔중의 유기마그네슘 화합물(그리나드 반응)을 사용하여 실시할 수 있다.

소망하는 말단기를 갖는 본 발명에 따른 화합물은 폴리실란 디클로로 중간체를 적합한 모노클로로 사슬종결제와 반응시키는 것에 의해 수득할 수 있다.

상기 반응식(a)에 따라 수득한 실란 유도체는 하기 반응식(b)에 보고된 바와 같이 유기실리콘 수소화물로 환원될 수 있다.

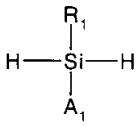
반응식 b



상기 금속 수소화물은 예컨대 $LiAlH_4$, $NaAlH_4$, $NaBH_4$, NaH, LiH 등이다. 이 반응은 디에틸 에테르, 테트라히드로푸란, 디글라임(비스(2-메톡시에틸)에테르) 또는 디옥산과 같은 무수 용매중, -10 내지 160℃의 온도, 바람직하게는 0℃ 내지 실온에서 유리하게 실시될 수 있다.

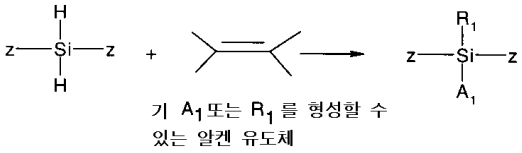
필요한 경우, 하기 화학식(4)의 중간체를 상술한 방법과 유사하게 하기 반응식(a-1) 및 (b-1)에 따라 제조할 수 있다:

화학식 4



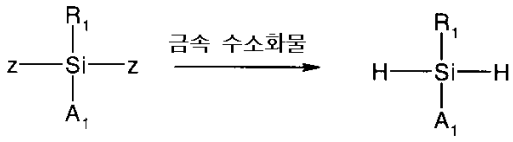
식중에서, R_1 및 A_1 은 화학식(II) 또는 (III)의 기임.

반응식 a-1



식중에서, Z는 예컨대 Cl 또는 -O-Z_1 기 또는 -N(Z_1)$_2$ 이며, 이때 Z_1 은 예컨대 C_1-C_{10} 알킬임.

반응식 b-1



상응하는 화학식(I)의 폴리실란의 형성은 예컨대 US-A-4,965,386호, US-A-5,087,719호, J.A.C.S. 111, 8043-44 (1989), J.A.C.S. 108, 4059-66 (1986) 및 Acc.Chem.Res. 26, 22-29 (1993)에 기재된 바와 같이, 촉매량의 유기 전이 금속 착물, 특히 Ti, Zr, V, U, Hf, Nd, Y 및 Sc의 η^5-시클로로펜타디에닐 착물 존재하에서 적합한 히드로실란 중간체로부터 출발하여 탈수소화 커플링 반응(올리고머화반응)에 의해 실시할 수 있다. Zr 및 Ti의 착물, 특히 하기 착물이 바람직하다:

Cp_2ZrX_2, Cp_2ZrXCl, $Cp_2Zr[CH_2Si(CH_3)_3]_2$,
Cp_2TiX_2, Cp_2TiXCl, $Cp_2Zr[Si(Si(CH_3)_3)_3]CH_3$,
$CpCp^*Zr\ H_2$,
$CpCp^*Zr[Si(Si(CH_3)_3)_3]CH_3$,
$CpCp^*Zr[Si(Si(CH_3)_3)_3]Cl$
이때, $Cp = \eta^5$-시클로펜타디에닐이고, $Cp^* = \eta^5$-펜타메틸시클로펜타디에닐이며, 또
$X = C_1$-C_8 알킬임.

Pt(0) 또는 Pd(0) 또는 이들의 착물, 특히 $Pt(cod)_2$ 또는 $(H_3C)_2Pt(cod)$(이때, cod는 시클로옥타디에닐임)도 또한 사용될 수 있다.

상기 반응은 용매없이 또는 예컨대 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 또는 테트라히드로푸란과 같은 불활성 용매중에서 실시할 수 있다. 톨루엔 및 에틸벤젠이 바람직한 용매이다. 상기 반응 온도는 예컨대 -20 내지 140℃, 바람직하게는 -10 내지 80℃, 특히 -10 내지 30℃이다.

본 발명의 화합물은 유기물질, 특히 합성 중합체와 공중합체, 특히 폴리프로필렌 멀티필라멘트 및 섬유의 내광성, 내열성 및 내산화성을 향상시키는데 아주 효과적이다.

보호될 수 있는 유기물질의 예는 다음과 같다:

1. 모노올레핀 및 디올핀의 중합체 예컨대, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부트-1-엔, 폴리-4-메틸펜트-1-엔, 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔, 뿐만 아니라 시클로올레핀(예컨대, 시클로펜텐 또는 노르보르넨)의 중합체, 폴리에틸렌(선택적으로 교차 결합될 수 있음), 예컨대, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 고밀도 및 고분자량 폴리에틸렌(HDPE-HMW), 고밀도 및 초고분자량 폴리에틸렌(HDPE-UHMW), 중간밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), (VLDPE) 및 (ULDPE).

폴리올레핀 즉, 앞 단락에서 예시된 모노올레핀의 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 다양하게, 특히 하기 방법에 의해 제조될 수 있다:

a)라디칼 중합 반응(정상적으로는 고압 및 고온하에서)

b)정상적으로는 주기율표의 IVb, Vb, VIb 또는 Ⅷ 금속족 1이상을 포함하는 촉매를 사용하는 촉매 중합반응. 이같은 금속은 일반적으로 1이상의 리간드, 예컨대 π- 또는 σ-배위될 수 있는 산화물, 할로겐화물, 알코올레이트, 에스테르, 에테르, 아민, 알킬, 알켄일 및/또는 아릴을 가진다. 이같은 금속 착물은 유리 형태이거나 기재(예컨대 , 활성 염화 마그네슘, 염화 티탄(III), 알루미나 또는 산화 실리콘)상에 고정될 수 있다. 이같은 촉매는 중합반응 매질에서 가용성 또는 불용성일 수 있다. 촉매를 중합반응에서 독립적으로 사용하거나 추가의 활성제(예컨대 금속이 주기율표 Ia,IIa 및/또는 IIIa의 원소인 금속 알킬, 금속 수소화물, 금속 알킬 할로겐화물, 금속 알킬 산화물 또는 금속 알킬옥산)를 사용할 수

있다. 활성제는 추가의 에스테르, 에테르, 아민 또는 실릴 에테르기를 사용하여 편리하게 개질될 수 있다. 상기 촉매 시스템을 일반적으로 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ(DuPont), 메탈로센 또는 단자리 촉매(SSC)라고 칭한다.

2. 1)이하에서 언급된 중합체의 혼합물 예컨대, 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합물(예컨대, PP/HDPE, PP/LDPE) 및 다양한 형태의 폴리에틸렌의 혼합물(예컨대, LDPE/HDPE).

3. 모노올레핀 및 디올레핀 서로간 또는 다른 비닐 단위체와의 공중합체, 예컨대 에틸렌/프로필렌 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과 이들의 혼합물, 프로필렌/부트-1-엔 공중합체, 프로필렌/이소부틸렌 공중합체, 에틸렌/부트-1-엔 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메틸펜텐 공중합체, 에틸렌/헵텐 공중합체, 에틸렌/옥텐 공중합체, 프로필렌/부타디엔 공중합체, 이소부틸렌/이소프렌 공중합체, 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/알킬 메트아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 및 일산화탄소와 이들의 공중합체 또는 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 이들의 염(이오노머), 뿐만 아니라 에틸렌과 프로필렌 및 디엔(예컨대, 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴-노르보르넨)의 삼량체; 및 이같은 공중합체 간 그리고 이같은 공중합체와 상기 1)에서 언급한 중합체의 혼합물 예컨대, 폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 공중합체, LDPE/에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(EVA), LDPE/에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA 및 교대의 또는 랜덤 폴리알킬렌/일산화탄소 공중합체 및 다른 중합체(예컨대, 폴리아미드)와 이들의 혼합물.

4.폴리알킬렌과 전분의 혼합물 및 수소화 변형태(예컨대, 점착제)를 포함하는 탄화수소 수지(예컨대 C_5-C_9).

5. 폴리스티렌, 폴리(p-메틸스티렌), 폴리(α-메틸스티렌).

6. 스티렌 또는 α-메틸스티렌과 디엔 또는 아크릴 유도체의 공중합체 예컨대, 스티렌/부타디엔, 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/알킬 메타크릴레이트, 스티렌/부타디엔/알킬 아크릴레이트, 스티렌/부타디엔/알킬 메타크릴레이트, 스티렌/말레산 무수물, 스티렌/아크릴로니트릴/메틸 아크릴레이트; 스티렌 공중합체 및 다른 중합체의 고 충격강도 혼합물 예컨대, 폴리아크릴레이트, 디엔 중합체 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 삼량체; 및 스티렌의 블록 공중합체(예컨대, 스티렌/부타디엔/스티렌, 스티렌/이소프렌/스티렌, 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 또는 스티렌/에틸렌/프로필렌/스티렌).

7. 스티렌 또는 α-메틸스티렌의 그라프트 공중합체, 예컨대 폴리부타디엔 상의 스티렌, 폴리부타디엔-스티렌 또는 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체상의 스티렌; 폴리부타디엔상의 아크릴로니트릴(또는 메타크릴로니트릴) 및 스티렌; 폴리부타디엔상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트; 폴리부타디엔상의 스티렌 및 말레산 무수물; 폴리부타디엔상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 말레이미드; 폴리부타디엔상의 스티렌 및 알킬 메타크릴레이트 또는 알킬 아크릴레이트; 에틸렌/프로필렌/디엔 삼합체상의 스티렌 및 아크릴로니트릴; 폴리알킬 아크릴레이트 또는 폴리알킬 메타크릴레이트상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 아크릴레이트/부타디엔 공중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 뿐만 아니라 6)이하에 목록화된 공중합체와 이들의 혼합물, 예컨대 ABS, MBS, ASA 또는 AES 중합체로 공지된 공중합 혼합물.

8. 할로겐-함유 중합체 예컨대, 폴리클로로프렌, 염소화 고무, 이소부틸렌-이소프렌의 염소화 및 브롬화 공중합체(할로부틸 고무), 염소화 또는 황염소화 폴리에틸렌, 에틸렌 및 염소화 에틸렌의 공중합체, 에피클로로히드린 동종- 및 공중합체, 특히 할로겐-함유 비닐 화합물의 중합체 예컨대, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 뿐만 아니라 그들의 공중합체(예컨대, 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 또는 비닐리덴 클로라이드/비닐 아세테이트 공중합체).

9. α,β-불포화산 및 이들의 유도체로 부터 유도된 중합체 예컨대, 폴리아크릴레이트 및 폴리메트아크릴레이트; 폴리메틸 메트아크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴로니트릴 (부틸 아크릴레이트로 충격 변형됨).

10. 9)이하에서 언급된 단위체의 서로간의 또는 다른 불포화 단위체와의 공중합체 예컨대, 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴/알킬 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴/알콕시알킬 아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴/비닐 할리드 공중합체 또는 아크릴로니트릴/알킬 메타크릴레이트/부타디엔 삼량체.

11. 불포화 알코올 및 아민 또는 아실 유도체 또는 이들의 아세탈로 부터 유도된 중합체 예컨대, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 스테아레이트, 폴리비닐 벤조에이트, 폴리비닐 말레에이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리알릴 프탈레이트 또는 폴리알릴 멜라민; 뿐만 아니라 상기 1)에서 언급된 올레핀과 그들의 공중합체.

12. 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리알킬렌 글리콜과 같은 환형 에테르의 동종중합체 및 공중합체 또는 이들과 비스글리시딜 에테르의 공중합체.

13. 폴리옥시메틸렌 및 공단위체로 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리옥시메틸렌과 같은 폴리아세탈; 열가소성 폴리우레탄, 아크릴레이트 또는 MBS로 개질된 폴리아세탈.

14. 폴리페닐렌 옥사이드 및 술피드, 및 스티렌 중합체 또는 폴리아미드와 폴리페닐렌 옥사이드의 혼합물.

15. 한편으로는 히드록시-말단 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리부타디엔 및 또 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트 뿐만 아니라, 이들의 전구물질로부터 유도된 폴리우레탄.

16. 디아민 및 디카르복시산 및/또는 아미노카르복시산 또는 상응하는 락탐으로 부터 유도된 폴리아미드 및 코폴리아미드 예컨대, 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, m-크실렌 디아민 및 아디프산으로 부터 개시된 방향족 폴리아미드; 변형제로 탄성 중합체를 포함하거나 포함하지 않는 헥사메틸렌디아민 및 이소프탈산 및/또는 테레프탈산으로 부터 제조된 폴리아미드 예컨대, 폴리-2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌 이소프탈아미드; 및 전술한 폴리아미드와 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머 또는 화학적으로 결합되거나 그라프티드 탄성중합체의 블록 공중합체; 또는 전술한 폴리아미드와 폴리에테르(예컨대, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜)의 블록 공중합체; 뿐만 아니라 EPDM 또는 ABS로 개질된 폴리아미드 또는 코폴리아미드; 및 공정(RIM 폴리아미드 시스템)중에 축합된 폴리아미드.

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

18. 디카르복시산 및 디올 및/또는 히드록시카르복시산 또는 이에 해당하는 락톤의 폴리에스테르 예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸올시클로헥산 테레프탈레이트 및 폴리히드록시벤조에이트 뿐만아니라, 히디록시-말단 폴리에테르로 부터 유도된 블록 코폴리에테르 에스테르; 또한 폴리카르보네이트 또는 MBS로 개질된 폴리에스테르.

19. 폴리카보네이트 및 폴리에스테르 카보네이트.

20. 폴리술폰, 폴리에테르 술폰 및 폴리에테르 케톤.

21. 한편으로는 알데히드로부터 또 다른 한편으로는 페놀, 우레아 및 멜라민으로 부터 유도된 교차결합한 중합체 예컨대, 페놀/포름알데히드 수지, 우레아/포름알데히드 수지 및 멜라민/포름알데히드 수지.

22. 건조 및 비건조 알키드 수지.

23. 가교제로 다가 알코올 및 비닐 화합물 그리고 저가연성인 그들의 할로겐-함유 변형제와 함께 포화 및 불포화 디카르복시산의 코폴리에스테르로 부터 유도된 불포화 폴리에스테르 수지.

24. 치환 아크릴레이트, 예컨대 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트 또는 폴리에스테르 아크릴레이트로부터 유도된 교차결합성 아크릴 수지.

25. 멜라민 수지, 우레아 수지, 이소시아네이트, 이소시아누레이트, 폴리이소시아네이트 또는 에폭시 수지로 교차결합된 알키드 수지, 폴리에스테르 수지 및 아크릴레이트 수지.

26. 지방족, 지환족, 헤테로고리 또는 방향족 글리시딜 화합물로 부터 유도된 교차결합한 에폭시 수지 예컨대, 가속제와 함께 또는 가속제 없이 무수물 또는 아민 등의 통상의 경화제와 교차결합한 비스페놀 A 및 비스페놀 F의 디글리시딜 에테르의 생성물.

27. 천연 중합체 예컨대, 셀룰로오스, 고무, 젤라틴 및 화학적으로 개질된 이들의 동족 유도체 예컨대, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트 및 셀룰로오스 부티레이트 또는 메틸 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 에테르; 뿐만 아니라 송진 및 그들의 유도체.

28. 전술한 중합체의 혼합물(복혼합물) 예컨대, PP/EPDM, 폴리아미드/EPDM 또는 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/아크릴레이트, POM/열가소성 PUR, PC/열가소성 PUR, POM/아크릴레이트, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 및 공중합체, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS 또는 PBT/PET/PC.

29. 순수한 단량체 화합물 또는 이들 화합물의 혼합물인 천연 및 합성 유기 물질 예컨대, 광물질유, 동물성 및 식물성 지방, 오일 및 왁스, 또는 합성 에스테르(예;프탈레이트, 아디페이트, 포스페이트 또는 트리멜리테이트) 및 다양한 중량비의 광물질유와 합성 에스테르와의 혼합물을 기본으로 한 오일, 지방 및 왁스, 예컨대 스피닝 조성물로 사용되는 물질, 뿐만 아니라 이같은 물질의 수성 유제.

30. 천연 또는 합성 고무의 수성 유제 예컨대, 카르복시화 스티렌/부타디엔 공중합체의 천연 라텍스 또는 라티스.

본 발명은 광, 열 또는 산화에 의해 분해되기 쉬운 유기물질 및 본 발명의 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

유기물질은 합성중합체, 보다 특히 상술한 군으로부터 선택된 것이다. 폴리올레핀이 바람직하고 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이 특히 바람직하다.

본 발명의 다른 구체예는 광, 열 또는 산화에 의해 분해되기 쉬운 유기물질에 본 발명의 하나 이상의 화합물을 포함시키는 것을 포함하는 광, 열 또는 산화에 의해 유발되는 분해로부터 유기물질을 안정화시키는 방법이다.

본 발명의 화합물은 안정화될 물질의 성질, 최종 용도 및 다른 첨가제의 존재여부에 따라서 다양한 양으로 사용될 수 있다.

일반적으로, 예컨대 안정화될 물질의 중량을 기준하여 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 2중량%, 특히 0.05 내지 1중량%의 양으로 사용하는 것이 적합하다.

본 발명의 화합물은 예컨대 중합물질을 중합 또는 가교시키기 전, 동안 또는 후에 부가될 수 있다. 또한 이들은 순수한 형태 또는 왁스, 오일 또는 중합체로 캡슐화된 형태로 중합물질에 혼입될 수 있다.

일반적으로, 본 발명의 화합물은 분말 형태로 혼합하거나, 또는 용액이나 현탁액 형태 또는 본 발명의 화합물을 2.5 내지 25 중량%의 농도로 함유하는 마스터뱃치 형태로 습식 혼합하는 것과 같은 다양한 방법으로 중합물질에 혼입될 수 있다; 이러한 작업에서, 상기 중합체는 분말, 과립, 용액, 현탁액 형태 또는 라티스 형태로 사용될 수 있다.

본 발명의 화합물을 사용하여 안정화된 물질은 성형체, 필름, 테이프, 모노필라멘트, 섬유, 표면피복 등의 제조에 사용될 수 있다.

필요한 경우, 산화방지제, UV 흡수제, 니켈 안정화제, 안료, 충전제, 가소제, 부식억제제 및 금속탈활성화제와 같은 합성중합체에 대한 기타 통상의 첨가제를 본 발명의 화합물을 함유하는 유기물질에 혼입시킬 수 있다.

상기 통상의 첨가제의 특정 예는 다음과 같다:

1. 산화방지제

1.1. 알킬화 모노페놀, 예를들어 2,6-디-삼차부틸-4-메틸페놀, 2-삼차부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디시클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(α-메틸시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리시클로헥실페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-메톡시메틸페놀, 직쇄 또는 측쇄에서 분지된 노닐페놀 예컨대, 2,6-디-노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸-운데크-1'-일)-페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸-헵타데크-1'-일)-페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데크-1'-일)-페놀 및 이들의 혼합물.

1.2. 알킬티오메틸페놀, 예를들어 2,4-디옥틸티오메틸-6-삼차부틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디-도데실티오메틸-4-노닐페놀.

1.3. 히드로퀴논 및 알킬화 히드로퀴논, 예를들어 2,6-디-삼차부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-삼차부틸-히드로퀴논, 2,5-디-삼차아밀히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-삼차부틸히드로퀴논, 2,5-디-삼차부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐 스테아레이트, 비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)아디페이트.

1.4. 토코페롤, 예를 들어 α-토코페롤, β-토코페롤, γ-토코페롤, δ-토코페롤 및 이들의 혼합물 (비타민E)

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

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

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

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

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

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

1.11. 벤질포스포네이트, 예를들어 디메틸-2,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디에틸-3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-5-삼차부틸-4-히드록시-3-메틸벤질포스포네이트, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질포스폰산 모노에틸 에스테르의 칼슘 염.

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

1.13. 1가 또는 다가 알코올과β-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)-프로피온산의 에스테르, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

1.14. 1가 또는 다가 알코올과β-(5-삼차부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)-프로피온산의 에스테르, 예를들어 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

1.15. 1가 또는 다가 알코올과β-(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)-프로피온산의 에스테르, 예를들어 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

1.16. 1가 또는 다가 알코올과3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐 아세트산의 에스테르,예를들어 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과의 에스테르

1.17. β-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 아미드, 예를 들어 N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)헥사메틸렌디아민, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐피로피오닐)트리메틸렌디아민, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프오피오닐)히드라지드, N,N'-비스[2-(3-[3,5-디삼차부틸-4-히드록시페닐]프로피오닐옥시]에틸]옥사미드 (Naugard^{R}XL-1, 유니로얄사 공급).

1.18. 아스코르브산 (비타민 C)

1.19. 아민 산화방지제, 예컨대 N,N'-디-이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-이차부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1,4-디메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-에틸-3-메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'- 디시클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(2-나프틸)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-시클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 4-(p-톨루엔술파모일)-디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-이차부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴디페닐아민, 4-이소프로폭시디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-(4-삼차옥틸페닐)-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸화 디페닐아민, 예컨대, p,p'-디-삼차옥틸디페닐아민, 4-n-부틸아미노페놀, 4-부티릴아미노페놀, 4-노난오일아미노페놀, 4-도데칸오일아미노페놀, 4-옥타데칸오일아미노페놀, 비스(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-삼차부틸-4-디메틸아미노메틸페놀, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸-4,4'-디-아미노디페닐메탄, 1,2-비스[(2-메틸페닐)아미노]에탄, 1,2-비스(페닐아미노)프로판, (o-톨릴)비구아니드, 비스[4-(1',3'-디메틸부틸)페닐]아민, 삼차옥틸화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노- 및 디알킬화 삼차부틸/삼차옥틸디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 도데실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 이소프로필/이소헥실페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 삼차부틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디-히드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, 모노 및 디알킬화 삼차부틸/삼차옥틸페노타이진의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 삼차옥틸-페노티아진의 혼합물, N-알릴페노티아진, N,N,N',N'-테트라페닐-1,4-디아미노부트-2-엔, N,N-비스(2,2,6,6-테트라메틸-피페리드-4-일-헥사메틸렌디아민, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리드-4-일)세바케이트, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올.

2. UV 흡수제 및 광안정화제

2.1. 2-(2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 예를들어 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-삼차부틸-2'-히드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-이차부틸-5'-삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-4'-옥틸옥시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-삼차아밀-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스-(α,α-디메틸벤질)-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)-카르보닐에틸]-2'-히드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카르보닐에틸]-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카르보닐에틸)페닐벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀]; 폴리에틸렌 글리콜 300과 2-[3'-삼차부틸-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)-2'-히드록시-페닐]-2H-벤조트리아졸의 에스테르 교환반응 생성물[R-CH$_2$CH$_2$-COO-CH$_2$C R = 3'-삼차부틸-4'-히드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일페닐, 2-[2'-히드록시-3'-(α,α-디메틸벤질)-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페닐]벤조트리아졸; 2-[2'-히드록시-3'-(1, 1,3,3-테트라메틸부틸)-5'-(α,α-디메틸벤질)-페닐]벤조트리아졸.

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

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

2.4. 아크릴레이트, 예를들어 에틸 α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트, 이소옥틸 α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트, 메틸 α-카르보메톡시신나메이트, 메틸 α-시아노-β-메틸-p-메톡시-신나메이트, 부틸 α-시아노-β-메틸-p-메톡시-신나메이트, 메틸 α-카르보메톡시-p-메톡시신나메이트 및 N-(β-카르보메톡시-β-시아노비닐)-2-메틸인돌린.

2.5. 니켈 화합물, 예를들어 적절한 경우 부가적인 리간드(예 : n-부틸아민, 트리에탄올아민 또는 N-시클로헥실디에탄올아민)가 있는 2,2'-티오-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀]의 니켈 착물(예컨대 1:1 또는 1:2 착물), 니켈 디부틸 디티오카르바메이트, 4-히드록시-3,5-디-삼차부틸 벤질 포스폰산 모노알킬 에스테르(예 : 메틸 에스테르 또는 에틸 에스테르)의 니켈 염, 케톡심(예 : 2-히드록시-4-메틸페닐 운데실케톡심)의 니켈 착물, 적절한 경우 부가적인 리간드가 있는 1-페닐-4-라우로일-5-히드록시 피라졸의 니켈 착물.

2.6. 입체장애 아민, 예를들어 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)숙시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) n-부틸-3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질말로네이트, 1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘과 숙신산의 축합 생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-삼차옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄-테트라카르복시레이트, 1,1-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차부틸벤질)말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)숙시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 선형 또는 고리상 축합생성물, 2-클로로-4,6-비스(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합생성물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 4-헥사데실옥시 및 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민 및 4-시클로헥실아민-2,6-디-클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄 및 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 축합생성물, 뿐만아니라 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(CAS Reg. No.[136504-96-6]); N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-n-도데실숙신이미드, N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-n-도데실숙신이미드, 2-운데실-7,7,9,9-테트라메틸-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소-스피로[4,5]데칸, 7,7,9,9-테트라메틸-2-시클로운데실-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로[4,5]데칸 및 에피클로로히드린의 반응생성물, 1,1-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜옥시카르보닐)-2-(4-메톡시페닐)에텐, N,N'-비스-포르밀-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민, 4-메톡시-메틸렌-말론산과 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-히드록시피페리딘의 디에스테르, 폴리[메틸프로필-3-옥시-4-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)]실옥산, 말레산 무수물- α-올레핀 공중합체와 2,2,6,6-테트라메틸-4-아미노피페리딘 또는 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-아미노피페리딘의 반응 생성물.

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

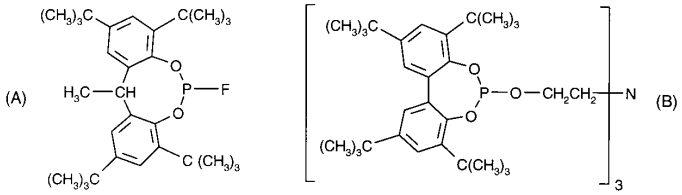
2.8. 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진 , 예를들어 2,4,6-트리스(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-히드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-트리데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트라아진, 2-(2-히드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-부틸옥시-프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-옥틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[4-(도데실옥시/트리데실옥시-2-히드록시프로폭시)-2-히드록시-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-도데실옥시-프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-헥실옥시)페닐-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[2-히드록시-4-(3-부톡시-2-히드록시-프로폭시)페닐]-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시페닐)-4-(4-메톡시페닐)-6-페닐-1,3,5-트리아진, 2-{2-히드록시-4-[3-(2-에틸헥실-1-옥시)-2-히드록시프로필옥시]페닐}-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

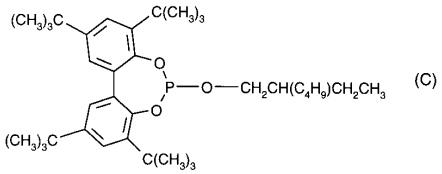
3. 금속 탈활성화제, 예를들어 N,N'-디페닐옥사아미드, N-살리실랄-N'-살리실로일히드라진, N,N'-비스(살리실로일)히드라진, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)히드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스(벤질리덴)옥살릴 디히드라지드, 옥사아닐리드, 이소프탈오일 디히드라지드, 세바코일 비스페닐히드라지드, N,N'-디아세틸아디포일 디히드라지드, N,N'-비스(살리실오일)옥살릴 디히드라지드, N,N'-비스(살리실오일)티오프로피오닐 디히드라지드.

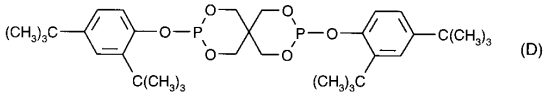
4. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를들어 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-삼차부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트,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

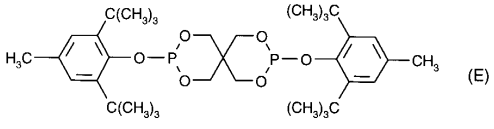
특히 바람직한 것은 이하의 포스파이트이다:

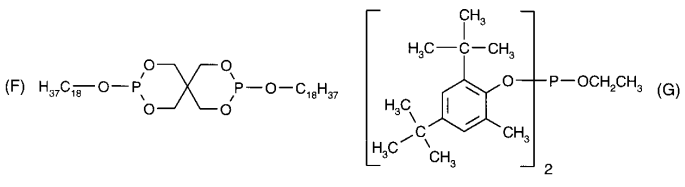
트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트(Irgafos ^{R} 168, 시바-가이기), 트리스(노닐페닐)포스파이트,











5. 히드록실아민, 예를들어 N,N-디벤질히드록실아민, N,N-디에틸히드록실아민, N,N-디옥틸히드록실아민, N,N-디라우릴히드록실아민, N,N-디테트라데실히드록실아민, N,N-디헥사데실히드록실아민, N,N-디옥타데실히드록실아민, N-헥사데실-N-옥타데실히드록실아민, N-헵타데실-N-옥타데실히드록실아민, 수소화 수지로 부터 유도된 N,N-디알킬히드록실아민.

6. 니트론, 예를들어 N-벤질-알파-페닐-니트론, N-에틸-알파-메틸-니트론, N-옥틸-알파-헵틸-니트론, N-라우릴-알파-운데실-니트론, N-테트라데실-알파-트리데실-니트론, N-헥사데실-알파-펜타데실-니트론, N-옥타데실-알파-헵타데실-니트론, N-헥사데실-알파-헵타데실-니트론, N-옥타데실-알파-페타데실-니트론, N-헵타데실-알파-헵타데실-니트론, N-옥타데실-알파-헥사데실-니트론, 수소화 수지아민으로부터 유도된 N,N'-디알킬히드록실아민으로부터 유도된 니트론.

7. 티오상승제, 예를들어 디라우릴 티오디프로피온에이트 또는 디스테아릴 티오디프로피온에이트.

8. 과산화물 분해화합물, 예를들어 β-티오디프로핀산의 에스테르, 예컨대 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르, 머캅토벤즈이미다졸 또는 2-머캅토벤즈이미다졸의 아연염, 디부틸디티오카밤산 아연, 디옥타데실 디술피드, 펜다에리트리톨 테트라키스(β-도데실메르캅토)프로피온에이트.

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

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

11. 핵 생성제, 예를들어 무기물질(예;활석), 금속 산화물(예; 이산화 티탄 또는 산화마그네슘), 바람직하게는 알칼리토금속의 인산염, 탄산염 또는 황산염; 유기 화합물(모노- 또는 폴리카르복시산) 및 이들의 염, 예컨대 4-삼차부틸벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산, 숙신산 나트륨 또는 벤조산 나트륨; 중합성 화합물, 예컨대 이온성 공중합체("이오노머"). 특히 1,3:2,4-비스(3',4'-디메틸벤질리덴)소르비톨, 1,3:2,4-디(파라메틸디벤질리덴)소르비톨 및 1,3:2,4-디(벤질리덴)소르비톨이 바람직하다.

12. 충전재 및 강화제, 예를들어 탄산칼슘, 실리케이트, 유리 섬유, 유리 구, 석면, 활석, 카올린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본블랙, 흑연, 나무 분말 및 기타 천연 생성물의 분말 또는 섬유, 합성 섬유.

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

14. 벤조푸라논 및 인돌리논,예를들어 US-A-4 325 863호, US-A-4 338 244호, US-A-5 175 312호, US-A-5 216 052호, US-A-5 252 643호, DE-A-4 316 611호, DE-A-4 316 622호, DE-A-4 316 876호, EP-A-0 589 839호 또는 EP-A-0 591 102호에 개시된 것 또는 3-[4-(2-아세톡시에톡시)페닐]-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 5,7-디-삼차부틸-3-[4-(2-스테아로일옥시에톡시)페닐]벤조푸란-2-온, 3,3'-비스[5,7-디-삼차부틸-3-(4-[2-히드록시에톡시]페닐)벤조푸란-2-온], 5,7-디-삼차부틸-3-(4-에톡시페닐)벤조푸란-2-온, 3-(4-아세톡시-3,5-디메틸페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 3-(3,5-디메틸-4-피발로일옥시페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 3-(3,4-디메틸페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 3-(2,3-디-메틸페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온.

본 발명의 화합물 대 통상의 첨가제의 중량비는 예컨대 1:0.5 내지 1:5이다.

본 발명의 화합물은 예컨대 Research Disclosure 1990, 31429 (474 페이지 내지 480 페이지)에 기재된 바와 같이 사진 재생분야 또는 다른 재생 수법에 공지된 거의 모든 물질에 대한 안정화제, 특히 광안정화제로서 사용될 수 있다.

실시예

본 발명을 이하의 실시예로써 보다 상세하게 설명한다. 모든 % 또는 부는 특별히 언급하지 않는 한 중량기준이다. 이하 실시예I-3, I-4, I-6, I-11 및 I-12 뿐만 아니라 II-1C, II-2C, II-3, II-4 및 II-5C의 화합물이 특히 중요하다.

하기 실시예에서, 수평균분자량$\overline{Mn}$은 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 결정한다. GPC 측정은 굴절수^{R}퍼킨 엘머 LC 30을 구비한^{R}퍼킨 엘머 LC250 액체 크로마토그래프상에서 실시하며 또$\overline{Mn}$은^{R}퍼킨 엘머 소프트웨어 넬슨 900을 이용하여 산출한다. 모든 GPC 측정은 무공기 크로마토그래피 등급 테트라히드로푸란(THF)을 용매로 사용하여 45℃에서 실시한다. 표준 폴리스티렌을 사용하여 검량 곡선에 이용하며 폴리머 라보라토리즈(영국 쉬로프셔 소재)에 의해 공급된다. 사용한 칼럼은 PLGEL(폴리머 라보라토리즈 제조-영국 쉬로프셔 소재) 300 nm x 7.5 mm 정지상 3 μ 혼합 E(폴리머 라보라토리즈 공급)이다. NMR 스펙트라는 $CDCl_3$중의 300 MHz 및 22℃에서 기록한다.

실시예 I-1: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

(p:q 몰비는 1:2임)

4.2 g(20 밀리몰)의 4-알릴옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘 및 7.0 g(6.0 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ =1210 g/몰, GPC에 의해 측정)을 110 ml의 시클로헥산에 용해시켰다. 상기 용액을 -20℃로 냉각시키고 N_2로 세정하였다. 0.16g (1밀리몰)의 2,2-아조비스이소부티로니트릴을 부가하고 그 혼합물을 80℃로 가열하였다. 이 반응 혼합물을 80℃에서 3시간동안 유지시켰다. 이어, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고 진공(40℃/1 밀리바)하에서 농축시켰다. 잔류물을 30 ml의 아세토니트릴에 용해시키고 여과하였다. 수득한 고체를 20 ml의 디에틸 에테르로 세척하고 진공(30℃/1 밀리바)하에서 건조시켰다. 백색 생성물을 수득하였다.

융점: 80 내지 84℃

$\overline{Mn}$ = 1970 g/몰, GPC에 의해 측정

NMR 및 IR 분석은 상기 구조를 확인해준다.

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-2: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

(p:q 몰비는 2:1)

실시예 I-1에 기재된 방법과 유사하게, 6.6 g(31.3 밀리몰)의 4-알릴옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘을 1.0 g(6.2 밀리몰)의 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 존재하에서 110 ml의 시클로헥산중의 5.5 g(4.7 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 1210 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 담황색 생성물을 수득하였다.

융점: 79-81℃

$\overline{Mn}$ = 2340 g/몰, GPC에 의해 측정

NMR 및 IR 분석은 상기 구조를 확인시켜준다.

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-3: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 9:1)

실시예 I-1에 기재된 방법과 유사하게, 6.3 g(29.8 밀리몰)의 4-알릴옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘을 1.2 g(6.4 밀리몰)의 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 존재하에서 100 ml의 크실렌중의 3.8 g(3.2 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 1210 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 백색 생성물을 수득하였다.

융점: 61-63℃

$\overline{Mn}$ = 2590 g/몰, GPC에 의해 측정

NMR 및 IR 분석은 상기 구조를 확인시켜준다.

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-4: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 2:1)

실시예 I-1에 기재된 방법과 유사하게, 7.9g(23.4 밀리몰)의 운데크-10-에논산-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜 에스테르를 0.7 g(4.2 밀리몰)의 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 존재하에서 120 ml의 시클로헥산중의 4.1 g(3.5 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 1210 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 백색 왁스를 수득하였다.

융점: < 30℃

$\overline{Mn}$ = 3300 g/몰, GPC에 의해 측정

THF(테트라히드로푸란)에서 측정된 몰 소광계수:

ε = 23 771 (300 nm에서)

ε = 20 428 (310 nm에서) 및

ε = 16 514 (320 nm에서)

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-5: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 1:2)

실시예 I-1에 기재된 방법과 유사하게, 5.8g(17.1 밀리몰)의 운데크-10-에논산 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜 에스테르를 0.85 g(5.1 밀리몰)의 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 존재하에서 110 ml의 시클로헥산중의 6.1 g(5.2 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 1210 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 백색 왁스를 수득하였다.

융점: < 30℃

$\overline{Mn}$ = 2200 g/몰, GPC에 의해 측정

THF(테트라히드로푸란)에서 측정된 몰 소광계수:

ε = 31 872 (300 nm에서)

ε = 27 385 (310 nm에서) 및

ε = 19 102 (320 nm에서)

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-6: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 9:1)

실시예 I-1에 기재된 방법과 유사하게, 10.5g(31.1 밀리몰)의 운데크-10-에논산 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜 에스테르를 0.9 g(5.1 밀리몰)의 디-삼차부틸 퍼옥사이드 존재하에서 120 ml의 크실렌중의 4.0 g(3.4 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 1210 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 황색 왁스를 수득하였다.

융점: < 30℃

$\overline{Mn}$ = 3810 g/몰, GPC에 의해 측정

THF(테트라히드로푸란)에서 측정된 몰 소광계수:

ε = 13 417 (300 nm에서)

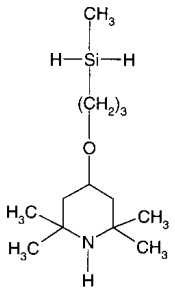
ε = 11 306 (310 nm에서) 및

ε = 9 472 (320 nm에서)

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

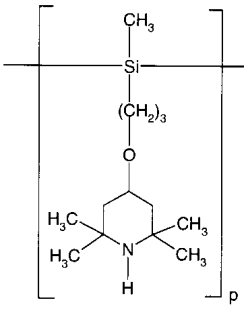
실시예 I-7:

A) 하기 화학식의 중간체의 제조



44 g(0.132 몰)의 4-[3-(디에톡시-메틸-실라닐)프로폭시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (본 명세서에 참고문헌으로 포함된 US-A-4,977,259호의 실시예 2에 기재됨)을, 0℃에서 450 ml의 에틸 에테르에 3.8 g(0.1몰)의 $LiAlH_4$가 현탁된 현탁액에 0.5시간에 걸쳐 적가하였다. 이어, 상기 혼합물을 실온에서 4시간 동안 유지시켰다. 이어, 상기 용매를 진공하에서 제거하고 300 ml의 n-헥산을 부가하고 그 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 수득한 현탁액을 여과하고, 용매를 진공에서 제거하고 잔류하는 오일을 진공하에서 증류하였다(비점: 98-100℃, 1 밀리바). 23g의 무색 오일(GC에 의해 97%로 분석됨)을 수득하였다. NMR 및 FT-IR 분석은 상기 구조를 확인시켜준다.

B) 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조



55 ml의 톨루엔 및 0.82 g(2.83 밀리몰)의 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드를 -10℃ 및 0℃ 사이로 냉각시켰다. 이어, n-헥산 용액(2.5M)중의 2.6 ml(5.66 밀리몰)의 BuLi를 부가하고 그 혼합물을 0.5시간 동안 교반하였다. 이어, 23 g(94.6 밀리몰)의 화합물 I-7A)을 0℃에서 0.5시간 동안 적가하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 다음 6일 동안 100℃로 가열하였다. 이 용액을 100 ml의 톨루엔으로 희석시키고 5 g의 ^{R}Tonsyl을 사용하여 교반하면서 1시간 동안 처리하였다. 여과한 후, 용매 및 미반응 출발물질을 진공하에서 제거하여 7.3 g의 담황색 오일($\overline{Mn}$ =975 g/몰, GPC로 측정)을 수득하였다.

NMR: 0.04 ppm (s, 3 H); 0.11 ppm (m, 2 H); 0.85 ppm (t, 2 H); 1.05 ppm (t,12 H); 1.92 ppm (m, 2 H); 3.38 ppm (t, 2 H); 3.58 ppm (m, 1 H).

실시예 I-8: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

(p:q 몰비는 1:2)

8.3 g(14.3 밀리몰)의 6-알릴옥시-N,N'-디부틸-N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민 및 5.3 g(4.5 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ =1210 g/몰, GPC로 측정)을 120 ml의 톨루엔에 용해시켰다. 상기 혼합물을 -20℃로 냉각시키고 N_2로 세정하였다. 이어, 0.12 g(0.7 밀리몰)의 2,2'-아조비스이소부티로니트릴을 부가하고 그 혼합물을 80℃로 가열하였다. 상기 반응은 80℃에서 3시간 동안 계속한 다음 0℃로 냉각시키고 0.24 g(1.4 밀리몰)의 2,2'-아조비스이소부티로니트릴을 부가하였다. 이 혼합물을 4시간 동안 80℃로 다시 가열하였다. 이어, 이 혼합물을 진공하에서 증발시켰다(40℃/1 밀리바). 잔류물을 60 ml의 아세토니트릴에 용해시키고 여과하였다. 이렇게 수득한 고체를 진공(40℃/1 밀리바)하의 오븐에서 건조시켰다. 백색 생성물을 수득하였다.

융점: 110℃

$\overline{Mn}$ = 2830 g/몰, GPC

NMR 및 IR 분석은 상기 구조를 확인시켜준다.

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-9: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

(p:q 몰비는 2:1)

실시예 I-8에 기재된 방법과 유사하게, 11.6g(20.0 밀리몰)의 6-알릴옥시-N,N'-디부틸-N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민을 0.64 g(4 밀리몰)의 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 존재하에서 130 ml의 톨루엔중의 3.7 g(3.15 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 1210 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 백색 생성물을 수득하였다.

융점: 130℃ 내지 135℃

$\overline{Mn}$ = 3200 g/몰, GPC에 의해 측정

NMR 및 IR 분석은 상기 구조를 확인시켜준다.

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-10: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 1:2)

실시예 I-8에 기재된 방법과 유사하게, 8.3g(14.2 밀리몰)의 6-알릴옥시-N,N'-디부틸-N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민을 0.2 g(1.4 밀리몰)의 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 존재하에서 120 ml의 톨루엔중의 5.2 g(4.4 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 1210 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 백색 생성물을 수득하였다.

융점: 134-138℃

$\overline{Mn}$ = 2605 g/몰, GPC에 의해 측정

NMR 및 IR 분석은 상기 구조를 확인시켜준다.

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-11: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 2:1)

실시예 I-8에 기재된 방법과 유사하게, 11.6g(20.0 밀리몰)의 6-알릴옥시-N,N'-디부틸-N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민을 0.3 g(2 밀리몰)의 디-삼차부틸퍼옥사이드 존재하에서 130 ml의 크실렌중의 3.7 g(3.15 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 1210 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 백색 생성물을 수득하였다.

융점: 153-158℃

$\overline{Mn}$ = 3480 g/몰, GPC에 의해 측정

NMR 및 IR 분석은 상기 구조를 확인시켜준다.

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-12: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 9:1)

실시예 I-8에 기재된 방법과 유사하게, 12.5g(21.4 밀리몰)의 6-알릴옥시-N,N'-디부틸-N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민을 0.31 g(2.1 밀리몰)의 디-삼차부틸퍼옥사이드 존재하에서 140 ml의 크실렌중의 2.7 g(2.3 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 1210 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 백색 생성물을 수득하였다.

융점: 110-115℃

$\overline{Mn}$ = 3500 g/몰, GPC에 의해 측정

NMR 및 IR 분석은 상기 구조를 확인시켜준다.

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-13: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 9:1)

실시예 I-8에 기재된 방법과 유사하게, 17.5g(31.4 밀리몰)의 6-알릴옥시-N,N'-디부틸-N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민을 0.69 g(4.8 밀리몰)의 디-삼차부틸퍼옥사이드 존재하에서 200 ml의 크실렌중의 4 g(3.2 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 1230 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 백색 생성물을 수득하였다.

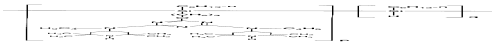
융점: 79-84℃

$\overline{Mn}$ = 3410 g/몰, GPC에 의해 측정

NMR 및 IR 분석은 상기 구조를 확인시켜준다.

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-14: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 1:1.5)

실시예 I-8에 기재된 방법과 유사하게, 11.7g(20.9 밀리몰)의 6-알릴옥시-N,N'-디부틸-N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민을 0.31 g(2.1 밀리몰)의 디-삼차부틸퍼옥사이드 존재하에서 170 ml의 크실렌중의 6.0 g(4.8 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 1230 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 황색을 띄는 수지를 수득하였다.

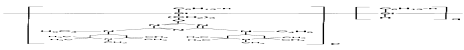
$\overline{Mn}$ = 3250 g/몰, GPC에 의해 측정

FT-IR: 2077cm $^{-1}$ 에서 Si-H 피이크

NMR: 0.8-1.8 ppm (m, 78 H); 3.28 ppm (m, 4 H); 4.21 ppm (m, 2 H); 5.18 ppm (m, 1 H)

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-15: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 9:1)

실시예 I-8에 기재된 방법과 유사하게, 9.1g(15.5 밀리몰)의 6-알릴옥시-N,N'-디부틸-N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민을 0.7 g(4.8 밀리몰)의 디-삼차부틸퍼옥사이드 존재하에서 100 ml의 크실렌중의 2.1 g(1.7 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 1230 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 백색 생성물을 수득하였다.

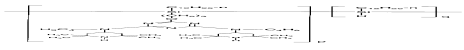
융점: 75-79℃

$\overline{Mn}$ = 3500 g/몰, GPC에 의해 측정

NMR 및 IR 분석은 상기 구조를 확인시켜준다.

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-16: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 9:1)

실시예 I-8에 기재된 방법과 유사하게, 11.4g(20.4 밀리몰)의 6-알릴옥시-N,N'-디부틸-N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민을 0.6 g(4.2 밀리몰)의 디-삼차부틸퍼옥사이드 존재하에서 150 ml의 크실렌중의 4.8 g(2.2 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 2180 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 백색 생성물을 수득하였다.

융점: 55-60℃

$\overline{Mn}$ = 3810 g/몰, GPC에 의해 측정

NMR 및 IR 분석은 상기 구조를 확인시켜준다.

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-17: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 1:1.5)

실시예 I-8에 기재된 방법과 유사하게, 7.3g(13.1 밀리몰)의 6-알릴옥시-N,N'-디부틸-N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민을 0.15 g(1 밀리몰)의 디-삼차부틸퍼옥사이드 존재하에서 110 ml의 크실렌중의 6.6 g(3.0 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 2180 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 황색 수지를 수득하였다.

$\overline{Mn}$ = 3200 g/몰, GPC에 의해 측정

FT-IR: 2100 cm^{-1} 에서 Si-H 피이크

NMR: 0.8-1.8 ppm (m, 102 H); 3.26 ppm (m, 4 H); 4.18 ppm (m, 2 H); 5.22 ppm (m, 1 H).

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-18: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 9:1)

실시예 I-8에 기재된 방법과 유사하게, 11.9g(20.4 밀리몰)의 6-알릴옥시-N,N'-디부틸-N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민을 0.6 g(4.2 밀리몰)의 디-삼차부틸퍼옥사이드 존재하에서 150 ml의 크실렌중의 4.8 g(2.2 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 2180 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 황색 수지를 수득하였다.

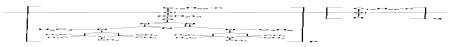
$\overline{Mn}$ = 3840 g/몰, GPC에 의해 측정

FT-IR: 2087 cm^{-1} 에서 Si-H 피이크

NMR: 0.8 -1.8 ppm (m, 75 H); 2.22 ppm (s, 6 H); 3.25 ppm (m, 4 H); 4.18 ppm (m, 2 H); 5.11 ppm (m, 1 H).

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-19: 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조



(p:q 몰비는 1:1.5)

실시예 I-8에 기재된 방법과 유사하게, 7.6g(13.1 밀리몰)의 6-알릴옥시-N,N'-디부틸-N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민을 0.15 g(1 밀리몰)의 디-삼차부틸퍼옥사이드 존재하에서 110 ml의 크실렌중의 6.6 g(3.0 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로페닐실란($\overline{Mn}$ = 2180 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 황색 수지를 수득하였다.

$\overline{Mn}$ = 3115 g/몰, GPC에 의해 측정

FT-IR: 2110 cm^{-1} 에서 Si-H 피이크

NMR: 0.8 - 1.8 ppm (m, 100 H); 2.22 ppm (s, 6 H); 3.25 ppm (m, 4 H); 4.18 ppm (m, 2 H); 5.11 ppm (m, 1 H).

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-20하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

(p:q 몰비는 9:1)

12.7 g(39.2 밀리몰)의 운데크-11-에논산 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜 에스테르 및 5.2 g(4.2 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로-n-헥실실란($\overline{Mn}$ = 1230 g/몰, GPC로 측정)을 180 ml의 크실렌에 용해시켰다. 이 혼합물을 -20℃로 냉각시키고 N_2로 세정하였다. 0.29 g(2 밀리몰)의 디-삼차부틸 퍼옥사이드를 부가하고 그 혼합물을 교반하에서 3시간 동안 140℃로 서서히 가열하였다. 이어, 이 혼합물을 0℃로 냉각시킨 다음 0.58 g(4 밀리몰)의 디-삼차부틸 퍼옥사이드를 부가하였다. 이어, 이 혼합물을 8시간 동안 140℃로 가열하였다. 이 혼합물을 진공(40℃/1 밀리바)하에서 증발시켰다. 수지성 잔류물을 60 ml의 아세토니트릴에 용해시켰다. 50℃에서 1시간 동안 교반한 후, 유기상을 분리제거하고 수지성 잔류물을 진공(40℃/1 밀리바)하의 오븐에서 건조시켰다. 담황색 수지를 수득하였다.

$\overline{Mn}$ = 3545 g/몰, GPC에 의해 측정

NMR: 0.7-1.8 ppm (m, 48 H); 2.25 ppm (t, 2 H); 5.18 ppm (m, 1 H).

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

실시예 I-21하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 9:1)

실시예 I-20에 기재된 방법과 유사하게, 7.8g(23.3 밀리몰)의 운데크-11-에논산 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜 에스테르를 0.33 g(2.3 밀리몰)의 디-삼차부틸퍼옥사이드 존재하에서 100 ml의 크실렌중의 3.2 g(2.5 밀리몰)의 디히드로말단 폴리히드로-n-헥실실란($\overline{Mn}$ = 1230 g/몰, GPC에 의해 측정)과 반응시켰다. 담황색 수지를 수득하였다.

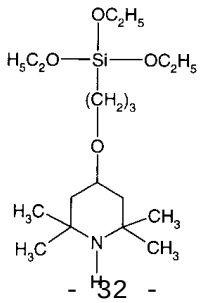
$\overline{Mn}$ = 3650 g/몰, GPC에 의해 측정

NMR: 0.7-1.8 ppm (m, 47 H); 2.21 ppm (m, 5 H); 5.08 ppm (m, 1 H).

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

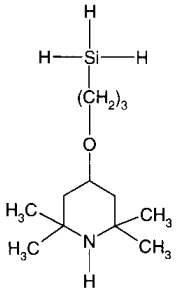
실시예 II-1:

A) 하기 화학식의 중간체의 제조



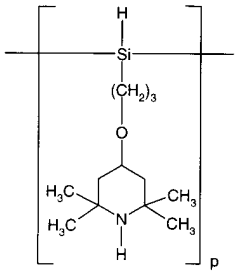
70 g(0.355몰)의 4-알릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 이소프로판올에 용해된 클로로플라틴산($H_2PtCl_6 \times 6H_2O$의 2중량% 용액 1.5 ml) 존재하, 실온에서 0.5 시간 동안 교반하였다. 이 반응 혼합물을 60℃로 가열하고 64g(0.39 몰)의 트리에톡시실란을 45분간 적가하였다. 이어, 이 반응 혼합물을 70℃에서 교반하에 5시간 동안 유지시켰다. 이어, 오일로 나타나는 상기 반응 혼합물을 클라이센 장치에 넣고 진공(132℃/0.2 밀리바)하에서 증류하는 것에 의해 92 g(GC로 분석 = 97%)의 오일성 생성물을 수득하였다. NMR 및 FT-IR 분석은 소망하는 구조를 확인시켜준다.

B) 하기 화학식의 중간체의 제조



별도의 장치에서, 8.1 g(0.213 몰)의 $LiAlH_4$를 700 ml의 에틸 에테르에 현탁시키고 0℃로 냉각시켰다. 70 g(0.193 몰)의 실시예 II-1A의 중간체를 1시간에 걸쳐 적가하고, 0℃에서 온도를 유지시켰다. 이 반응 혼합물을 0℃에서 2시간 이상 동안 유지시켰다. 이어, 용매를 진공하에서 증류제거하고 500 ml의 n-헥산을 잔류물에 부가하였다. 이 혼합물을 여과하고 유기층을 농축하고 진공하에서 증류시켜 31 g의 무색 오일을 수득하였다(비점: 75℃/0.5 밀리바; GC로 분석 = 97%). NMR 및 FT-IR 분석은 소망하는 구조를 확인해준다.

C) 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조



100 ml의 톨루엔 및 0.92 g(3.14 밀리몰)의 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드를 -10℃ 내지 0℃로 냉각시켰다. n-헥산(2.5M)중의 2.5 ml(6.28 밀리몰)의 BuLi를 부가하고 그 혼합물을 동일 온도에서 0.5 시간 동안 교반하였다. 이어, 40 g(0.174 몰)의 실시예 II-1B의 중간체를 0℃에서 45분간에 걸쳐 부가하였다. 이어 상기 반응 혼합물을 실온까지 승온시키고 이어 55시간 동안 55℃로 가열하였다. 그후, 이 용액을 300 ml의 톨루엔으로 희석시키고 10 g의 ^{R}TONSYL을 사용하여 교반하에서 1시간 동안 처리하였다. 이어, 이 현탁액을 여과하고 유기층을 진공하에서 농축시켰다. 34.4 g의 무색 수지성 오일을 수득하였다.

$\overline{Mn}$ = 2100 g/몰, GPC에 의해 측정

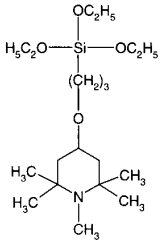
FT-IR: 2074 cm^{-1} 에서 Si-H 피이크

NMR: 0.6 ppm (s, 1 H); 0.9 ppm (m, 4 H); 1.05-1.10 ppm (m, 12 H); 1.6 ppm (m, 2 H); 1.8 ppm (m, 2 H); 3.3 ppm (m, 2 H); 3.7 ppm (m, 2 H).

개별 반복단위체는 랜덤, 교대 또는 블록 분포를 가질 수 있다.

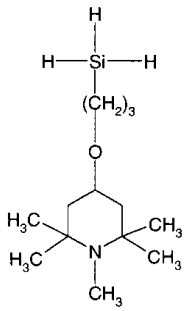
실시예 II-2:

A) 하기 화학식의 중간체의 제조



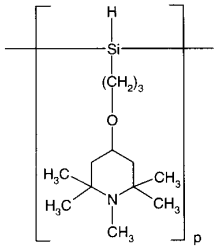
50 ml의 테트라히드로푸란에 용해된 50 g(0.236몰)의 4-알릴옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘을 이소프로판올중의 클로로플라틴산($H_2PtCl_6 \times 6H_2O$의 2중량% 용액 2.4 ml) 존재하, 실온에서 0.5 시간 동안 교반하였다. 이 반응 혼합물을 60℃로 가열하고 44.5 g(0.271몰)의 트리에톡시실란을 45분간에 걸쳐 적가하였다. 이어, 이 반응 혼합물을 교반하에 60℃에서 5시간 동안 유지시켰다. 이 반응 혼합물을 진공(138-140℃/0.3 밀리바)하의 클라이센 장치에서 증류하고 48.4 g(GC로 분석 = 94%)의 소망하는 생성물을 수득하였다. NMR 및 FT-IR 분석은 소망하는 구조를 확인시켜준다.

B) 하기 화학식의 중간체의 제조



별도의 장치에서, 4.8 g(0.127 몰)의 $LiAlH_4$를 500 ml의 에틸 에테르에 현탁시키고 48 g(0.127 몰)의 실시예 II-2A의 중간체를 45분간에 걸쳐 적가하고, 그 반응 혼합물을 실온에서 유지시켰다. 이어, 이 반응 혼합물을 2시간 동안 환류시키고, 용매를 진공하에서 증류제거하고 300 ml의 n-헥산을 잔류물에 부가하였다. 이 혼합물을 여과하고, 유기층을 농축시키고 진공(80℃/0.5 밀리바)하에서 증류시키고 16 g의 무색 오일을 수득하였다(GC로 측정 = 94%). NMR 및 FT-IR 분석은 소망하는 구조를 확인시켜 준다.

C) 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조



120 ml의 톨루엔 및 1 g(3.5 밀리몰)의 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드를 -10℃ 내지 0℃로 냉각시켰다. 이어 n-헥산(2.5M)중의 2.84 ml(7.1 밀리몰)의 BuLi를 부가하고 그 혼합물을 동일 온도에서 0.5 시간 동안 교반하였다. 50 g(0.205 몰)의 실시예 II-1B의 중간체를 0℃에서 45분간에 걸쳐 부가하였다. 이어 상기 반응 혼합물을 실온까지 냉각시킨 다음 30분간 55℃로 가열하였다. 그후, 이 용액을 300 ml의 톨루엔으로 희석시키고 10 g의 RTONSYL을 사용하여 교반하에서 1시간 동안 처리하였다. 이어, 이 현탁액을 여과하고 유기층을 진공하에서 농축시켰다. 45 g의 무색 수지성 오일을 수득하였다.

$\overline{Mn}$ = 2090 g/몰, GPC에 의해 측정

FT-IR: 2081 cm^{-1} 에서 Si-H 피이크

NMR: 0.8 ppm (m, 2 H); 0.9-1.11 ppm (m, 12 H); 1.3-1.8 ppm (m, 6 H); 1.65 ppm (m, 2 H); 2.1 ppm (s, 3 H); 3.36 ppm (m, 2 H).

실시예 II-3:하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

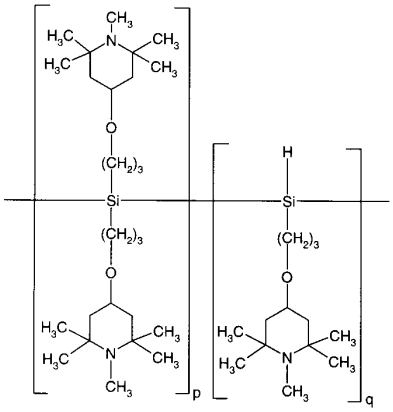
 (p:q 몰비는 4:1)

10.5 (5.5 밀리몰)의 실시예 II-1C의 화합물 및 7.3 g(36.9 밀리몰)의 4-알릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 180 ml의 크실렌에 용해시켰다. 이 반응 혼합물을 -20℃로 냉각시키고 진공하에서 0.5 시간 동안 탈기시켰다. 이어, 이 반응 혼합물을 실온으로 가열하고 0.6 ml의 삼차부틸 퍼옥사이드를 부가하였다. 상기 혼합물을 130℃로 가열하고 상기 온도에서 8시간 동안 유지시켰다. 이어, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 2 g의 RTONSYL을 부가하고 생성한 현탁액을 0.5 시간 동안 교반하였다. 여과한 후, 유기층을 진공(21 밀리바)하에서 농축시키고 13.8 g의 담황색 수지성 생성물을 수득하였다.

$\overline{Mn}$ = 2530 g/몰, GPC에 의해 측정

FT-IR: 2082 cm^{-1} 에서 Si-H 피이크

실시예 II-4:하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조



실시예 II-3에 기재된 방법과 유사하게, 12 g(5.7 밀리몰)의 실시예 II-2C의 화합물, 8.4 g(40 밀리몰)의 4-알릴옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 190 ml의 크실렌 및 0.9 ml의 삼차부틸 퍼옥사이드를 반응시켰다. 19.5 g의 무색 수지성 생성물을 수득하였다.

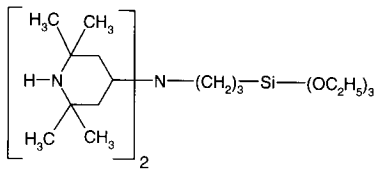
$\overline{Mn}$ = 2600 g/몰, GPC에 의해 측정

FT-IR: 2090 cm^{-1} 에서 Si-H 피이크

NMR: 0.75 ppm (m, 6 H); 0.9-1.12 ppm (s, 36 H); 1.2-1.8 ppm (m, 12 H); 1.6 ppm (m, 6 H); 2.1 ppm (s, 9 H); 3.3 ppm (m, 10 H).

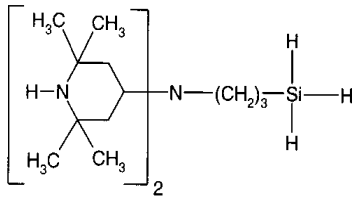
실시예 II-5:

A) 하기 화학식의 중간체의 제조



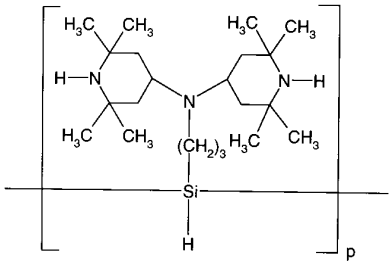
밀폐된 용기에, 28.5 g(85 밀리몰)의 알릴-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아민 및 0.138 g의 $PtCl_2(PhCH{=}CH_2)_2$를 50 ml의 테트라히드로푸란에 용해시키고 그 반응 혼합물을 실온에서 0.5시간 동안 교반하였다. 이어, 20.9 g(0.127몰)의 트리에톡시실란을 부가하고 그 반응 혼합물을 3시간 동안 70℃로 가열한 다음 3시간 동안 110℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 용매 및 과량의 시약을 진공에서 제거하고 잔류물을 증류(160-165℃/0.1 밀리바)하였다. 20g의 담황색 수지(GC로 분석 = 94%)를 수득하였다. NMR 및 FT-IR 분석은 소망하는 구조를 확인시켜 준다.

B) 하기 화학식의 중간체의 제조



별도의 장치에서 실시예 1B에 기재된 방법과 유사하게, 54.6 g(0.109 몰)의 실시예II-5A의 중간체를 4.5 g(0.112 몰)의 $LiAlH_4$와 반응시켰다. 30.5 g의 황색 오일을 수득하였다(비점: 130-135℃/0.1 밀리바; GC로 분석 = 90%). NMR 및 FT-IR 분석은 소망하는 구조를 확인시켜준다.

C) 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조



75 ml의 톨루엔 및 0.64 g(2.2 밀리몰)의 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드를 -10℃ 내지 0℃로 냉각시켰다. 이어, n-헥산(2.5M)중의 1.8 ml (4.4 밀리몰)의 BuLi를 부가하고 그 혼합물을 동일 온도에서 0.5 시간 동안 교반하였다. 22.5 g(61.3 밀리몰)의 실시예 II-5B의 중간체를 0℃에서 30분간에 걸쳐 적가하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 승온시킨 다음 40시간 동안 90℃로 가열하였다. 그후, 용액을 200 ml의 톨루엔으로 희석시킨 다음 교반하에서 5 g의 ®TONSYL과 1시간 동안 처리하였다. 현탁액을 여과하고 유기층을 진공(21 밀리바)하에서 농축시켰다. 20 g의 백색 고체 생성물을 수득하였다.

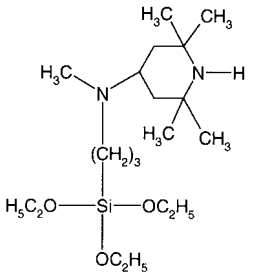
$\overline{Mn}$ = 1930 g/몰, GPC에 의해 측정

융점범위: 69-73℃

FT-IR: 2068 cm^{-1} 에서 Si-H 피이크

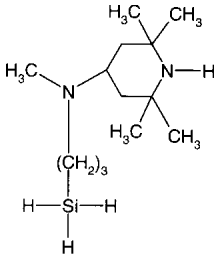
실시예 II-6:

A) 하기 화학식의 중간체의 제조



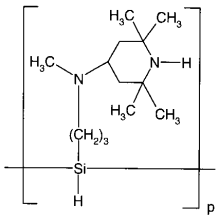
밀폐된 용기에, 70 g(0.33 몰)의 알릴-메틸-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아민 및 100 mg의 $PtCl_2(PhCH=CH_2)_2$를 실온에서 0.5 시간 동안 교반하였다. 이어, 80.5 g(0.49 몰)의 트리에톡시실란을 부가하고 그 반응 혼합물을 6시간 동안 120℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 과량의 시약을 진공(21 밀리바)하에서 제거하고 그 잔류물을 증류(125℃/2 밀리바)하였다. 52.3 g의 담황색 오일(GC로 분석 = 96%)을 수득하였다. NMR 및 FT-IR 분석은 소망하는 구조를 확인시켜준다.

B) 하기 화학식의 중간체의 제조



별도의 장치에서 실시예 II-1B에 기재된 방법과 유사하게, 50 g(0.133 몰)의 실시예II-6A의 중간체를 5.6 g(0.146 몰)의 $LiAlH_4$와 반응시켰다. 21g의 무색 오일을 수득하였다(비점: 80℃/2 밀리바). NMR 및 FT-IR 분석은 소망하는 구조를 확인시켜준다.

C) 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조



50 ml의 톨루엔 및 0.43 g(1.48 밀리몰)의 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드를 -10℃ 내지 0℃로 냉각시켰다. 이어, n-헥산(2.5M)중의 1.18 ml (2.96 밀리몰)의 BuLi를 부가하고 그 혼합물을 동일 온도에서 0.5 시간 동안 교반하였다. 20 g(0.082 몰)의 실시예 II-6B의 화합물을 0℃에서 30분간에 걸쳐 적가하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 승온시킨 다음 50시간 동안 90℃로 가열하였다. 그후, 용액을 200 ml의 톨루엔으로 희석시킨 다음 교반하에서 4 g의 ® TONSYL과 1시간 동안 처리하였다. 이어, 현탁액을 여과하고 유기층을 진공(21 밀리바)하에서 농축시켰다. 17.5 g의 황색 수지성 생성물을 수득하였다.

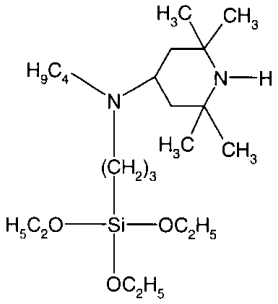
$\overline{Mn}$ = 1880 g/몰, GPC에 의해 측정

FT-IR: 2089 cm^{-1} 에서 Si-H 피이크

NMR: 0.7 ppm (m, 3 H); 0.9-1.5 ppm (m, 4 H); 1.0-1.1 ppm (m, 12 H); 1.4 ppm (m, 2 H); 2.1 ppm (s, 3 H); 2.3 ppm (m, 2 H); 2.75 ppm (m, 1 H); 3.5 ppm (m, 1 H).

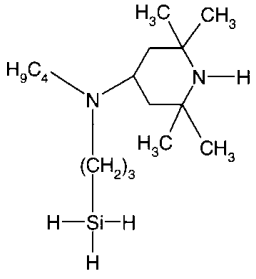
실시예 II-7:

A) 하기 화학식의 중간체의 제조



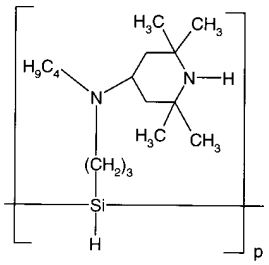
실시예 II-6A에 기재된 방법과 유사하게, 90 g(0.356몰)의 알릴-부틸-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아민, 100 mg의 $PtCl_2(PhCH=CH_2)_2$ 및 87.9 g의 트리에톡시실란을 반응시켰다. 76 g의 담황색 액체(비점: 133-135℃/2 밀리바; GC로 분석 = 98.7%)를 수득하였다. NMR 및 FT-IR 분석은 소망하는 구조를 확인시켜준다.

B) 하기 화학식의 중간체의 제조



별도의 장치에서 실시예 6B에 기재된 방법과 유사하게, 65 g(0.156 몰)의 실시예II-7A의 중간체를 6.5 g(0.17 몰)의 $LiAlH_4$와 반응시켰다. 24.4g의 무색 액체를 수득하였다(비점: 118-121℃/11 밀리바). NMR 및 FT-IR 분석은 소망하는 구조를 확인시켜준다.

C) 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조



실시예 II-6C에 기재된 방법과 유사하게, 22g(0.077몰)의 실시예 II-7B의 중간체, 0.41 g(1.4밀리몰)의 비스((시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, n-헥산(2.5M)중의 1.12 ml의 BuLi 및 33 ml의 톨루엔을 반응시켰다. 150 ml의 톨루엔을 더 부가한 후 교반하에서 3g의 ^{R}TONSYL과 처리하여, 18.5 g의 담황색 수지성 생성물을 수득하였다.

$\overline{Mn}$ = 1870 g/몰, GPC에 의해 측정

FT-IR: 2089 cm^{-1} 에서 Si-H 피이크

실시예 II-8:하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조

 (p:q 몰비는 4:1)

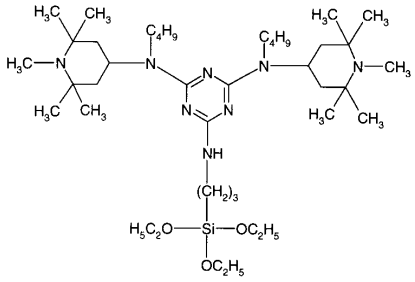
15.4 g(8.2밀리몰)의 실시예 II-7의 화합물, 11g(43.5밀리몰)의 알릴-부틸-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아민 및 260 ml의 크실렌을 유리 반응기에 도입하였다. 용액을 N_2 하에서 -30℃로 냉각시키고 0.318g(2.2밀리몰)의 삼차부틸 퍼옥사이드를 부가하였다. 이어, 반응 혼합물을 실온으로 가열한 다음 8시간 동안 130 내지 135℃로 가열하였다. 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 2g의 ^{R}TONSYL을 부가하고 그 현탁액을 0.5 시간 동안 교반하였다. 이어, 이 반응 혼합물을 여과하고, 유기층을 진공(21 밀리바)하에서 증류시키고 그 잔류물을 진공(22밀리바)하에서 건조시켰다. 22g의 황색 수지성 생성물을 수득하였다.

$\overline{Mn}$ = 2275 g/몰, GPC에 의해 측정

FT-IR: 2092 cm^{-1} 에서 Si-H 피이크

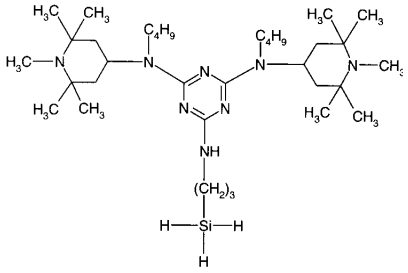
실시예 II-9:

A) 하기 화학식의 중간체의 제조



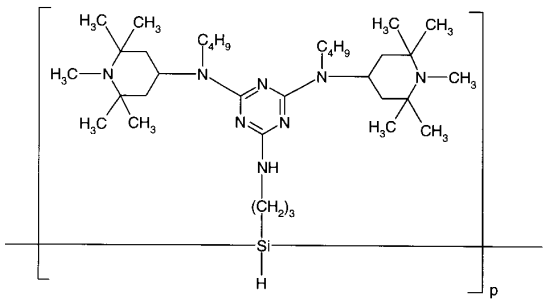
80g(0.141몰)의 N,N'-디부틸-6-클로로-N,N'-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민을 500 ml의 2-메톡시에틸 에테르에 용해시켰다. 이 용액을 140℃로 가열하고 40.7g(0.184몰)의 3-아미노-프로필-트리에톡시실란을 45분간에 걸쳐 적가하였다. 이 반응 혼합물을 환류하에서 14시간 동안 유지시켰다. 이어, 이 반응 혼합물을 냉각시키고 용매를 진공하에서 증류제거하였다. 111g의 생성물을 수득하였다. NMR 및 FT-IR분석은 소망하는 구조를 확인시켜준다.

B) 하기 화학식의 중간체의 제조



별도의 장치에서, 400 ml의 에틸 에테르 및 3.9 g(0.102몰)의 $LiAlH_4$를 현탁시키고 -10℃로 냉각시켰다. 이어, 40 g(51밀리몰)의 실시예 II-9A의 중간체를 2시간에 걸쳐 소량씩 부가하여 온도를 -10℃ 내지 0℃로 유지시켰다. 이 혼합물을 실온으로 가열하고 5시간 동안 교반하였다. 이어, 용매를 증류제거하고 500 ml의 n-헥산을 부가하였다. 현탁액을 여과하고 유기층을 농축시켰다. 25 g의 수지성 생성물을 수득하였다. NMR 및 FT-IR 분석은 소망하는 구조를 확인시켜준다.

C) 하기 화학식의 폴리실란 화합물의 제조



30 ml의 톨루엔 및 0.52 g(1.81 밀리몰)의 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드를 혼합하고 -10℃로 냉각시켰다. 이어, n-헥산(2.5M)중의 1.44 ml (3.62 밀리몰)의 BuLi를 부가하고 그 혼합물을 교반하에 1시간 동안 유지시켰다. 31 g(50.3밀리몰)의 실시예 II-9B의 중간체가 60 ml의 톨루엔에 용해된 용액을 0℃에서 30분간에 걸쳐 적가하였다. 이 혼합물을 실온으로 가열하고 또 96시간 동안 100℃로 가열하였다. 이어, 용액을 200 ml의 톨루엔으로 희석시키고 교반하에 5g의 ®TONSYL과 1시간 동안 처리하였다. 현탁액을 여과하고 진공하에서 용매를 제거하였다. 24g의 담황색 고체를 수득하였다.

$\overline{Mn}$ = 2730 g/몰, GPC에 의해 측정

융점: 135-139℃

실시예 I-I:프로필렌 섬유에서 광안정화 작용

표 I-1에 지시된 안정화제 2.5g, 트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트 1.0 g, 칼슘 모노에틸 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질 포스포네이트, 1.0g의 칼슘 스테아레이트 및 2.5 g의 이산화 티탄을 슬로우 혼합기에서 1000g의 폴리프로필렌 분말(용융지수 12g/10분, 230℃ 및 2.16kg에서 측정)과 혼합하였다.

상기 혼합물을 190-230℃에서 압출하여 중합체 과립을 수득하며, 이것을 파일럿형 장치(®Leonard-Sumirago(VA), 이탈리아)를 이용하여 섬유로 전환하고 하기 조건하에서 동작시켰다:

압출기 온도: 230-245℃

헤드 온도: 255-260℃

연신율: 1:3.5

선형 밀도: 11 dtex/필라멘트

이렇게 하여 제조한 섬유를 백색 카드보드에 장착한 후, 블랙 패널 온도가 63℃인 65 WR Weather-O-Meter (ASTM D2565-85)에서 노출시켰다.

광에 다양한 시간 동안 노출시킨 후 취한 샘플에 대하여, 일정 속도의 인장계를 이용하여 잔류 인성을 측정하고 초기 인성을 반감시키는데 필요한 노출시간(T_{50})을 산출하였다.

대조를 위하여, 상술한 바와 같이 동일 조건하이지만 본 발명의 안정화제를 부가함없이 제조한 섬유도 또한 노출시켰다.

결과를 표 I-1에 나타낸다.

안정화제	*) T_{50} (시간)
안정화제 없음	250
실시예 I-1의 화합물	2150
실시예 I-3의 화합물	2550
실시예 I-4의 화합물	2590
실시예 I-6의 화합물	2530
실시예 I-9의 화합물	2410
실시예 I-11의 화합물	2530
실시예 I-12의 화합물	2530

*) 값이 높은 것은 양호한 안정화작용을 나타낸다.

실시예 II-I: 폴리프로필렌 멀티필라멘트에서 광안정화작용

표 II-1에 수록된 각 안정화제 2.5g을 트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트 1g, 칼슘 모노에틸 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트 1g, 칼슘 스테아레이트 1g 및 이산화티탄 2.5g을 터보 혼합기에서 1000g의 폴리프로필렌 분말(PP^{R}Moplen FLF 20)(용융 지수 12 g/10분)(230℃ 및 2.16 kg)과 혼합하였다.

상기 혼합물을 190-230℃에서 압출시켜 중합체 과립을 수득하고, 이어 파일럿형 장치((^{R}Leonard-Sumirago(VA), 이탈리아)를 이용하여 멀티필라멘트로 전환하고 하기 조건하에서 동작시켰다:

압출기 온도: 230-245℃

헤드 온도: 255-260℃

연신율: 1:3.5

선형 밀도: 11 dtex/필라멘트

이렇게 하여 제조한 필라멘트를 백색 카드보드에 장착한 후, 블랙 패널 온도가 63℃인 65 WR Weather-O-Meter (ASTM D2565-85)에서 노출시켰다.

다양한 광 노출시간 후 취한 샘플상에서 일정 속도 인장계를 이용하여 잔류 인장강도를 측정하였다. 이로부터, 초기 인장강도를 반감시키는데 필요한 노출시간(T_{50})을 산출하였다.

대조를 위하여, 상술한 바와 같이 동일 조건하이지만 본 발명의 안정화제를 부가함없이 제조한 멀티필라멘트도 노출시켰다.

수득한 결과를 표 II-1에 나타낸다.

안정화제	*)T_{50} (시간)
-	220
실시예 II-1C의 화합물	2800
실시예 II-2C의 화합물	2800
실시예 II-3의 화합물	3070
실시예 II-4의 화합물	3330
실시예 II-5C의 화합물	2170
실시예 II-6C의 화합물	1810
실시예 II-8의 화합물	1670
실시예 II-9C의 화합물	1810

*) 높은 값은 양호한 안정화작용을 나타낸다.

실시예 II-II: 폴리프로필렌 테이프에서 광안정화 작용

표 II-2에 수록된 각 안정화제 1g과 칼슘스테아레이트 1g을 터보 혼합기에서 1000g의 폴리프로필렌 분말(PP ®MOPLEN S30S)(용융지수 2.1 g/10분)(230℃ 및 2.16 kg에서 측정)과 혼합하였다.

이 혼합물을 190-230℃에서 압출하여 중합체 과립을 형성한 다음 반공업형 장치(®Leonard-Sumirago(VA)-이탈리아)를 이용하여 50 미크론 두께와 2.5 mm의 연신된 테이프로 전환하고 이하의 조건하에서 동작시켰다:

압출 온도: 210-230℃

헤드 온도: 240-260℃

연신비: 1:6

이렇게 제조한 테이프를 백색 카드상에 장착하고 블랙 패널 온도가 63℃인 Weather-O-Meter 65 WR(ASTM G 26-96)에서 노출시켰다.

다양한 광 노출시간 후에 취한 샘플상에서 잔류 인장강도를 일정 속도 인장계를 이용하여 측정하였다. 이로부터, 초기 인장강도를 반감시키는데 필요한 노출시간(T_{50})을 산출하였다.

대조를 위하여, 상기 지시한 바와 동일한 조건하이지만 본 발명의 안정화제를 부가하지 않고 제조한 테이프를 노출시켰다.

수득한 결과를 하기 표 II-2에 나타낸다.

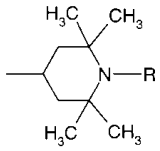
안정화제	*) T_{50} (시간)
-	420
실시예 II-1C의 화합물	2620
실시예 II-2C의 화합물	2520
실시예 II-3의 화합물	2870
실시예 II-4의 화합물	2660
실시예 II-5C의 화합물	2520
실시예 II-6C의 화합물	2310
실시예 II-8의 화합물	2090
실시예 II-9C의 화합물	1590

*) 높은 값은 우수한 안정화작용을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

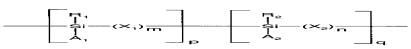
2개 이상의 Si 원자를 갖는 폴리실란 주쇄 및 하기 화학식의 기를 함유하는 화합물:



식중에서, R은 수소, C_1-C_8 알킬, -O·, -OH, $-CH_2CN$, C_1-C_{18} 알콕시, C_5-C_{12} 시클로알콕시, C_3-C_6 알케닐, 비치환되거나 페닐상에서 1, 2 또는 3개의 C_1-C_4 알킬에 의해 치환된 C_7-C_9 페닐알킬; 또는 C_1-C_8 아실임.

청구항 2.

하기 화학식(I)의 화합물:

 (I)

식중에서,

p는 2 내지 100의 수이고 또 q는 0 또는 2 내지 90의 수이며;

m 및 n은 서로 독립해서 0 또는 1이고;

R_1 및 R_2 는 서로 독립해서 하기 정의한 화학식(II) 또는 (III)의 기이거나, 또는 수소, C_1 - C_{18} 알킬, 비치환되거나 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 C_5 - C_{12} 시클로알킬; 비치환되거나 페닐상에서 1,2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 페닐; 비치환되거나 페닐상에서 1,2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 C_7 - C_9 페닐알킬이고;

X_1 및 X_2 는 서로 독립해서 C_2 - C_{12} 알킬렌이며;

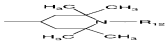
A_1 은 하기 화학식(II) 또는 (III)의 기이고;

(II)

(III)

식중에서, R_3 은 직접결합 또는 C_2 - C_{12} 알킬렌이고,

R_4, R_6, R_7 및 R_8 은 서로 독립해서 -O- 또는 > N-R_{11} 이고, 이때 R_{11} 은 수소, C_1 - C_8 알킬, C_5 - C_{12} 시클로알킬 또는 하기 화학식(IV)의 기이며,



(IV)

식중에서,

R_5, R_9, R_{10} 및 R_{12} 는 서로 독립해서 수소, C_1 - C_8 알킬, -O·, -OH, -CH_2CN, C_1 - C_{18} 알콕시, C_5 - C_{12} 시클로알콕시, C_3 - C_6 알케닐, 비치환되거나 페닐상에서 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환된 C_7 - C_9 페닐알킬; 또는 C_1 - C_8 아실이고,

X_3 은 직접결합 또는 > C=O이며, 또

X_4 는 C_2 - C_{12} 알킬렌이고;

A_2 는 상기 화학식(II) 또는 (III)의 기이거나, 또는 수소, C_1 - C_{12} 알킬, 비치환되거나 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환된 C_5 - C_{12} 시클로알킬이며; 또

상기 R_1, R_2, X_1, X_2, A_1 및 A_2 기 각각 뿐만 아니라 변수 m 및 n 각각은 화학식(I)의 개별 반복단위체에서 동일하거나 상이한 의미를 가질 수 있고; 또 화학식(I)의 화합물이 공중합체이면, 이들은 랜덤, 교대 또는 블록 분포의 개별 반복단위체를 가질 수 있다.

청구항 3.

제2항에 있어서, R_5, R_9, R_{10} 및 R_{12} 는 서로 독립해서 수소, C_1 - C_4 알킬, -OH, C_6 - C_{12} 알콕시, C_5 - C_8 시클로알콕시, 알릴, 벤질 또는 아세틸인 화합물.

청구항 4.

제2항에 있어서, R_5, R_9, R_{10} 및 R_{12} 는 서로 독립해서 수소 또는 C_1 - C_4 알킬인 화합물.

청구항 5.

제2항에 있어서, R_1 및 R_2 는 서로 독립해서 C_1 - C_{16} 알킬 또는 페닐인 화합물.

청구항 6.

제2항에 있어서, m 및 n이 0인 화합물.

청구항 7.

제2항에 있어서, m 및 n이 0이고 또 R_1 이 수소 또는 화학식(II)의 기인 화합물.

청구항 8.

제2항에 있어서, X_3 가 직접결합인 화합물.

청구항 9.

제2항에 있어서,

R_2 가 수소, C_1 - C_{16} 알킬, 비치환되거나 메틸에 의해 치환된 C_5 - C_8 시클로알킬; 페닐 또는 벤질이고;

X_1 및 X_2 는 서로 독립해서 C_2 - C_8 알킬렌이며;

A_1 은 화학식(II) 또는 (III)의 기이고, 이때

R_3 은 C_2 - C_{10} 알킬렌이고, 또

R_4, R_6, R_7 및 R_8 은 서로 독립해서 -O- 또는 > N - R_{11} 이고, 이때 R_{11} 기는 수소, C_1 - C_6 알킬 또는 화학식(IV)의 기이며; 또

A_2 는 수소, 화학식(II)의 기, C_1 - C_8 알킬 또는 C_5 - C_8 시클로알킬인 화합물.

청구항 10.

제2항에 있어서,

m 및 n이 0이고;

R_1 이 수소 또는 화학식(II)의 기이며;

R_2 가 수소이고;

A_1 은 화학식(II) 또는 (III)의 기이고;

A_2 는 화학식(II)의 기이며;

R_3 은 C_2 - C_{10} 알킬렌이고;

R_4, R_6, R_7 및 R_8 은 서로 독립해서 -O- 또는 >N-R_{11} 이고, 이때 R_{11} 기는 수소 독립해서 수소, C_1 - C_4 알킬 또는 화학식(IV)의 기이며; 또

X_3 은 직접결합이고; 또

X_4 는 C_2 - C_{10} 알킬렌인 화합물.

청구항 11.

제2항에 있어서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립해서 C_1 - C_{16} 알킬, 비치환되거나 또는 메틸에 의해 치환된 C_5 - C_8 시클로알킬; 페닐 또는 벤질이고;

X_1 및 X_2 는 서로 독립해서 C_2 - C_8 알킬렌이며;

A_1 은 화학식(II) 또는 (III)의 기이고, 이때 R_3 은 C_2 - C_{10} 알킬렌이고; 또

R_4, R_6, R_7 및 R_8 은 서로 독립해서 -O- 또는 ->N-R_{11} 이고, 이때 R_{11} 은 수소, C_1 - C_6 알킬 또는 화학식(IV)의 기이며; 또

A_2 는 수소, C_1 - C_8 알킬 또는 C_5 - C_8 시클로알킬인 화합물.

청구항 12.

제2항에 있어서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립해서 C_1 - C_{12} 알킬 또는 페닐이고;

A_1 은 화학식(II) 또는 (III)의 기이고, 이때 R_3 은 C_2 - C_{10} 알킬렌이고;

R_4, R_6, R_7 및 R_8 은 서로 독립해서 -O- 또는 ->N-R_{11} 이고, 이때 R_{11} 은 수소 또는 C_1 - C_4 알킬이며;

X_4 는 C_2 - C_{10} 알킬렌이고; 또

A_2 는 수소인 화합물.

청구항 13.

제2항에 있어서,

m 및 n이 0이고;

R_1 이 수소, C_1 - C_{12} 알킬, 페닐 또는 화학식(II)의 기이며;

R_2 는 수소, C_1 - C_{12} 알킬 또는 페닐이고;

A_1 은 화학식(II) 또는 (III)의 기이며;

A_2 는 수소 또는 화학식(II)의 기이고;

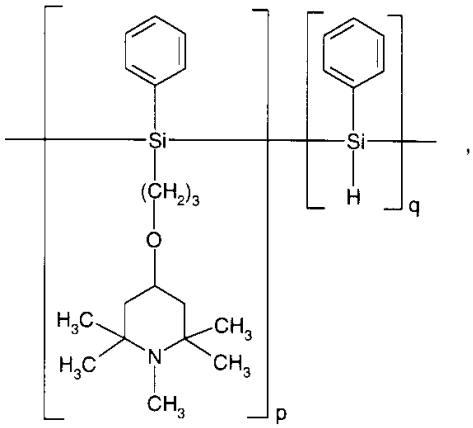
R_3 은 C_2 - C_{10} 알킬렌이고;

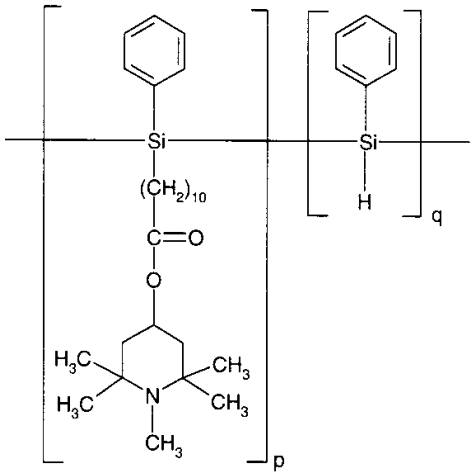
R_4, R_6, R_7 및 R_8 은 서로 독립해서 -O- 또는 -> N-R_{11} 이고, 이때 R_{11} 기는 수소, C_1 - C_4 알킬 또는 화학식(IV)의 기이며; 또

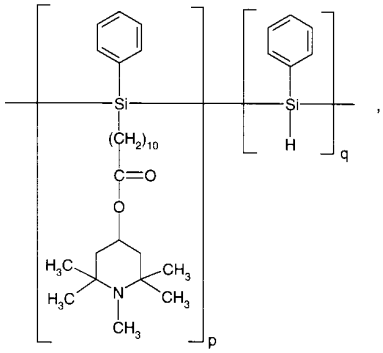
X_4 는 C_2 - C_{10} 알킬렌인 화합물.

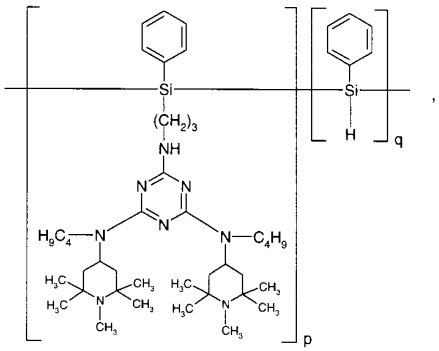
청구항 14.

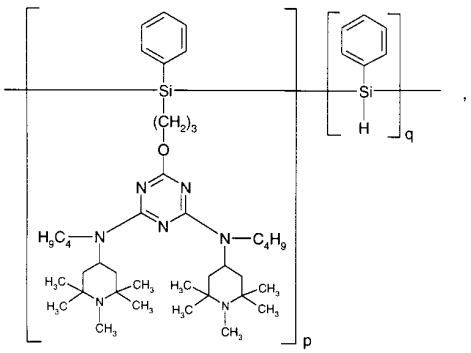
제2항에 있어서, 하기 화학식에 해당되는 화합물:

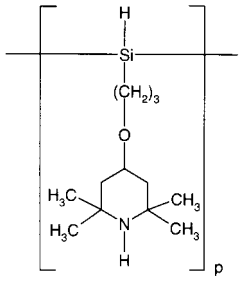




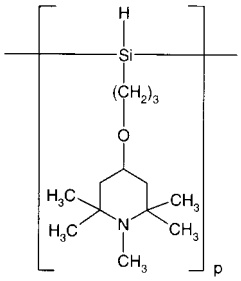




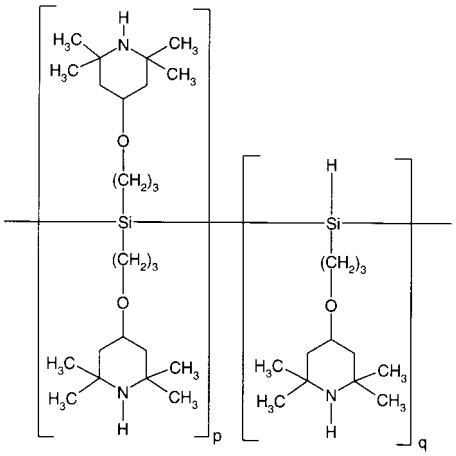




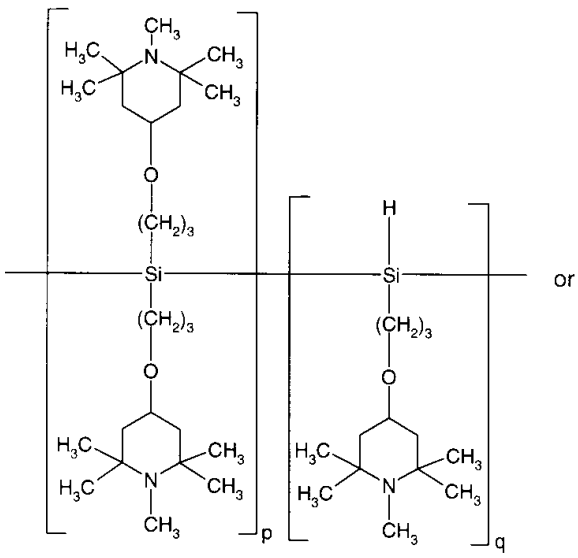
,

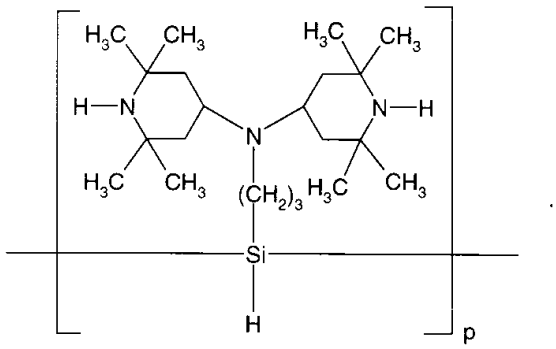


,



,





청구항 15.

광, 열 또는 산화에 의해 분해되기 쉬운 유기물질 및 제1항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 16.

제15항에 있어서, 유기물질이 합성 중합체인 조성물.

청구항 17.

제15항에 있어서, 유기물질이 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌인 조성물.

청구항 18.

광, 열 또는 산화에 의해 분해되기 쉬운 유기물질에 제1항에 따른 하나 이상의 화합물을 혼입시키는 것을 포함하는, 광, 열 또는 산화에 의해 분해되기 쉬운 유기물질을 안정화시키는 방법.