

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C08K 5/18

C08K 5/00

(45) 공고일자 1989년03월06일

(11) 공고번호 89-000035

(21) 출원번호

특1981-0003543

(65) 공개번호

특1987-0008858

(22) 출원일자

1981년09월22일

(43) 공개일자

1987년06월13일

(30) 우선권주장

133824 1980년09월25일 일본(JP)

(71) 출원인

스미토모 가가구 고오교오 가부시키가이샤 츠치가타 타케시

일본국 오오사카시 히가시구 기타하마 5조오메 15반지스미토모 노오가탁  
크 가부시키가이샤 고타케 다다시

일본국 오오사카시 기다구 나카노시마 3조오메 2반 4고오

(72) 발명자

하시모토 켄지

일본국 에히메켄 니이하마시 고오 1조오메 6-2  
후카가와 아츠시일본국 에히메켄 니이하마시 고오 1조오메 6-3  
사사키 나오미치일본국 에히메켄 니이하마시 아시마 1014반지  
스즈키 칸지일본국 치바켄 후나바시시 시바야마 6-61 4-304  
아이바 카즈야일본국 에히메켄 니이하마시 오오죠인 34-2반  
기무라 오사무일본국 오오사카후 사카이시 아카사카다이 1조오메 6반 3고  
나카타니 미츠히사일본국 오오사카후 토요노오군 토요노오죠오 코오후우다이 4-11-15  
미츠다 츠토무일본국 오오사카후 키시와다시 하부죠오 1510-14  
차윤근, 차순영

(74) 대리인

심사관 : 정순성 (책자공보 제1498호)(54) 비오염 안정화 조성을**요약**

내용 없음.

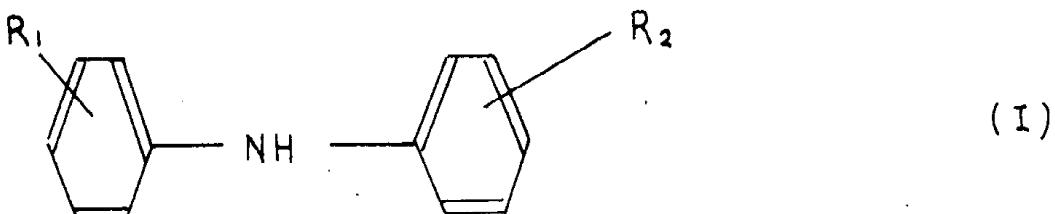
**영세서**

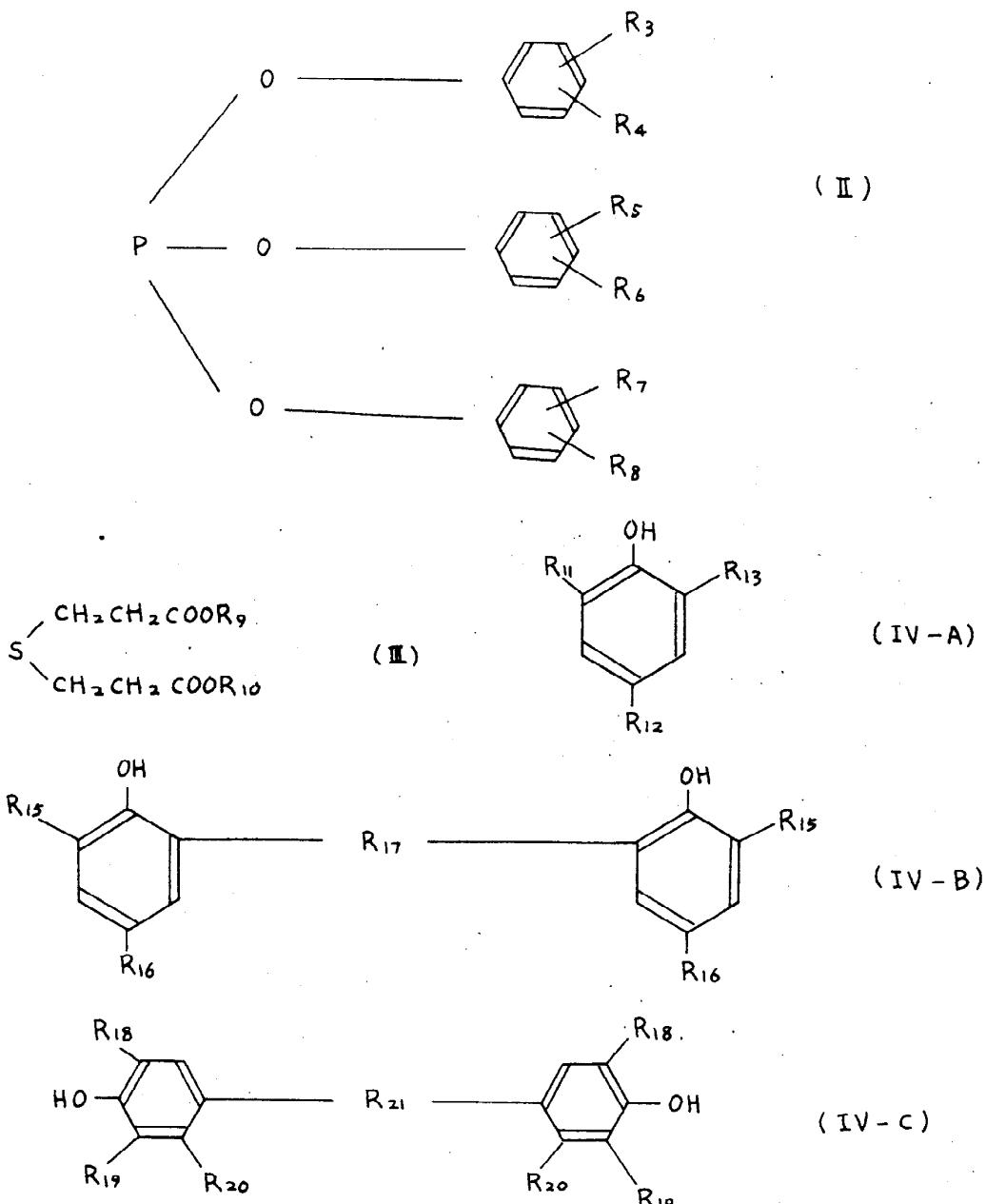
[발명의 명칭]

비오염 안정화 조성을

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 하기 구조식(I)의 디페닐아민 화합물, 하기 구조식(II)의 아인산염 화합물, 구조식(III)의 티오디프로피온산염과 하기 구조식(IV-A), (IV-B) 및 (IV-C)으로부터 선정된 1종이상 폐놀로 구성(중량비 1/0.1-10/0.2-10/0-5)된 합성수지, 고무 및 윤활유에 특히 유용한 비오염 안정화 조성을에 관한 것이다:





상기식에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 수소원자 또는 탄소수 3-12인 알킬기이며(R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 모두가 동시에 수소원자가 아님), R<sub>3</sub>-R<sub>8</sub>은 각각 수소원자 또는 탄소수 1-12인 알킬기이고; R<sub>9</sub> 및 R<sub>10</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며 탄소수 8-20인 알킬기이며; R<sub>11</sub> 및 R<sub>13</sub>은 각각 탄소수 3-12인 측쇄 알킬기이며, R<sub>12</sub>는 메틸, 에틸 또는  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}_{14}$  기(여기서 R<sub>14</sub>는 탄소수 1-20인 알킬기임)이며, R<sub>15</sub>는 탄소수 3-12인 측쇄 알킬기이며, R<sub>16</sub>은 메틸 또는 에틸기이며, R<sub>17</sub>은 탄소수 1-4인 알킬리덴기이고, R<sub>18</sub>은 탄소수 3-12인 측쇄알킬기이며, R<sub>19</sub>는 수소원자 또는 탄소수 1-12인 알킬기이며, R<sub>19</sub>가 수소원자일때 R<sub>20</sub>은 메틸기이며, R<sub>19</sub>가 탄소수 1-12인 알킬기일때 R<sub>20</sub>은 수소원자이고, R<sub>21</sub>은 직접결합, 황원자, 메틸렌,  $-\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2-$ , 또는 탄소수 1-4인 알킬리덴기이다.

폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(AS수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS 수지) 등과 같은 합성수지와 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체(NBR) 등과 같은 합성고무는 자동차부품 및 각 분야의 전기 부품에 이용된다.

그러나, 이들 종합체들은, 변색, 경화, 메짐성 및 냄새발생과 같은 현상과 함께 물리적성질, 특히 기계적 강도가 저하되면서 저장시 열, 산소 및 빛에 의하여 손상된다.

그러나, 종래의 안정화 조성물중에서, 합성수지 및 고무를 오염시키는 성질과 조성을 자체의 고유 성질인 소위 "오염 성질"을 갖는 것들도 있다. 특히, 아민 화합물이 합성수지 및 고무에 첨가될때, 아민 자체가 변화 또는 분해되어 중합체를 꽤 오염시킨다. 그러므로, 비오염 성질이 요구될때 아민 화합물을 사용하기가 어렵다.

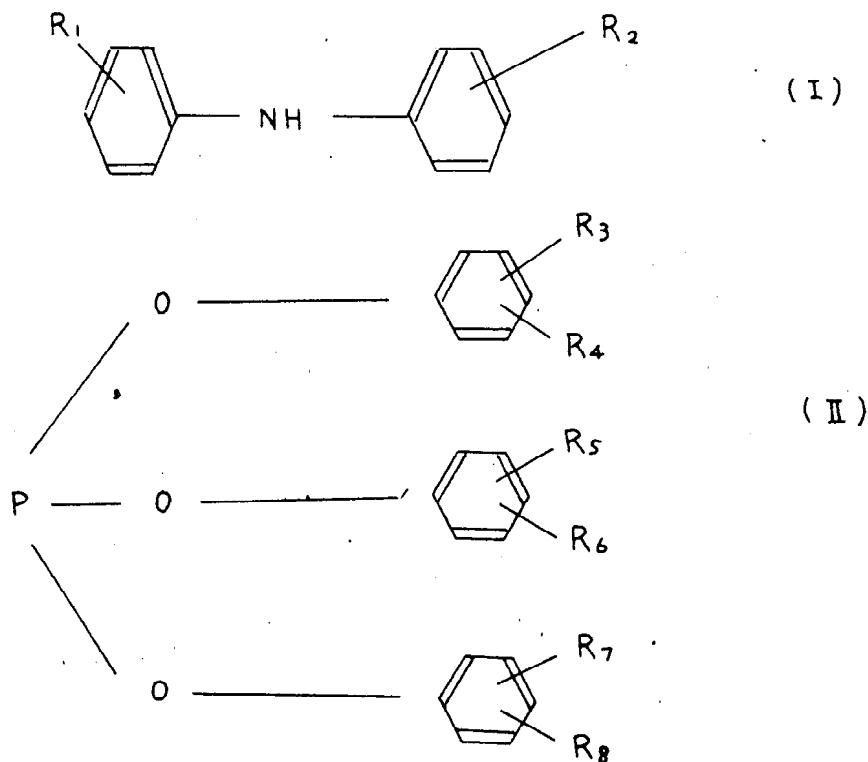
본 발명의 안정화 조성물과 유사한 것으로서, 아민 화합물 및 디알킬 3,3'-티오디프로피오네이트를 갖는 안정화 조성물이 개발되었지만(일본특허공개 번호24446/1970), 이들은 비오염성질 및 안정효과에 있어 만족할만하지 못하다. 더욱기, 디티오포스포나이트, 티오디프로피오네이트 화합물 및 폐놀

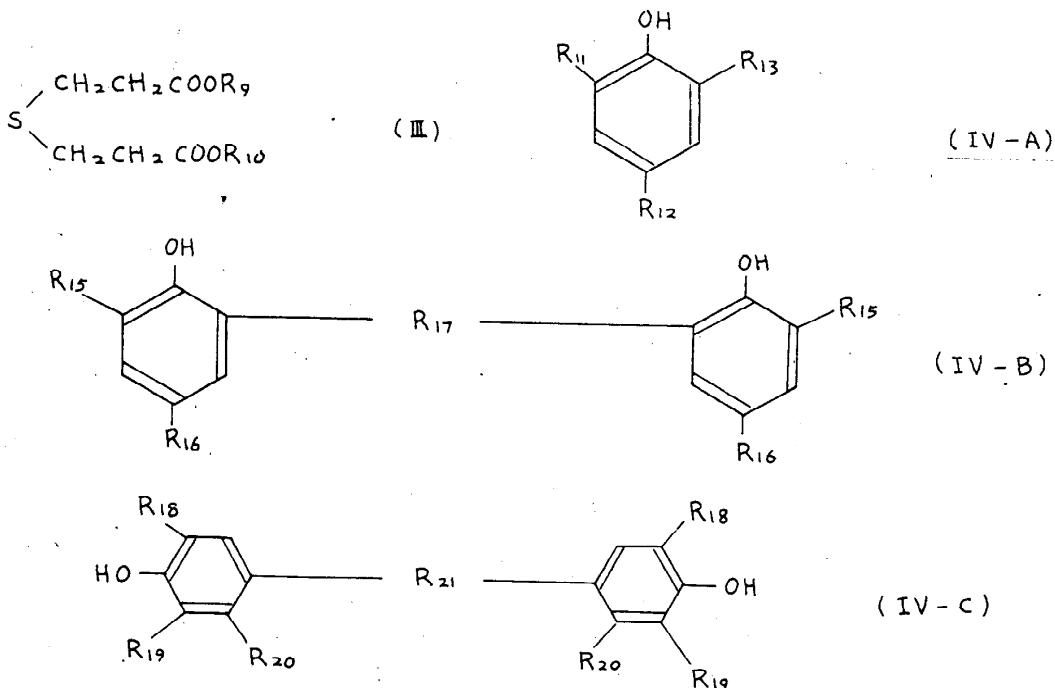
화합물로 구성된 안정화 조성물과 티오디프로피오네이트화합물, 아인산염 화합물 및 페놀 화합물로 구성된 안정화 조성물이 개발되었지만(일본특허공개 번호23344/1973), 이들 또한 안정화 효과에 있어 만족스럽지 못하다.

또한, 윤활유는, 정도변화 및 슬러지 형성으로 인해 윤활유 성질을 저하시키면서, 저장 및 사용시 열, 산소 및 빛에 의해 손상된다. 페놀 화합물 또는 아민 화합물 자체의 사용은 현재까지 잘 알려져 있지만, 윤활유에 미치는 안정화 효과 그리고 고온 안정화 효과에 있어 만족스럽지 못하다. 이러한 이유 때문에, 안정화 효과뿐만 아니라 비오염 성질에 있어 우수한 안정화 조성물을 필요로 하고 있다.

이러한 안정화 조성물에 관한 연구끝에, 본 발명자들은, 특정 중량비로 구성된 디페닐아민 화합물, 아인산염 화합물, 티오디프로피오네이트 화합물 및 페놀 화합물을 혼합하여, 종래에서보다 열, 산소 및 빛에 대한 안정화 효과가 매우 우수할 뿐만 아니라 아민 화합물 사용시 고유 오염성질이 현저히 개선되는 놀랄만한 상승효과를 얻게 된다는 사실을 알아냈다.

본 발명의 목적은, 하기 구조식(I)의 디페닐 아민 화합물, 하기 구조식(II)의 아인산염 화합물, 하기 구조식(III)의 티오디프로피오네이트 화합물과 하기 구조식(IV-A),(IV-B) 및 (IV-C)로 부터 선정되는 1종 이상의 페놀 화합물을 1/0.1-10/0.2-10/0-5의 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 비오염 안정화 조성물을 제공하는 것이다.





상기식중에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 수소원자 또는 탄소수 1-12인 알킬기이며(단, 동시에 수소원자는 아님),  $R_3$ - $R_8$ 은 수소원자 또는 탄소수 1-12인 알킬기이고,  $R_9$  및  $R_{10}$ 은 서로 같거나 다르며 각각 탄소수 8-20인 알킬기이며,  $R_{11}$  및  $R_{13}$ 은 각각 탄소수 3-12인 측쇄 알킬기이고,  $R_{12}$ 는 메틸, 에틸 또는  $-CH_2CH_2COOR_{14}$ 기(여기서  $R_{14}$ 는 탄소수 1-20인 알킬기임)이고,  $R_{15}$ 는 탄소수 3-12인 측쇄 알킬기이고,  $R_{16}$ 는 메틸 또는 에틸기이고  $R_{17}$ 은 탄소수 1-4인 알킬리덴기이고,  $R_{18}$ 은 탄소수 3-12인 측쇄 알킬기이고,  $R_{19}$ 는 수소원자 또는 탄소수 1-12인 알킬기이고,  $R_{19}$ 가 수소원자일때,  $R_{20}$ 은 메틸기이고,  $R_{19}$ 가 탄소수 1-12인 알킬기일때  $R_{20}$ 은 수소원자이며,  $R_{21}$ 은 직접결합 황원자, 메틸렌,  $CH_2-S-CH_2-$  또는 탄소수 1-4인 알킬리덴이다.

본 발명의 비오염 안정화 조성물은 다음에 상세히 기술된다. 구조식(I)의 디페닐 아민 화합물의 예로는 디옥틸디페닐아민, 모노 및 디옥틸디페닐아민, 모노옥틸디페닐아민, 디노닐디페닐아민, 모노 및 디노닐디페닐아민, 모노노닐디페닐아민, 디이소프로필디페닐아민, 도데실디페닐아민과 비스( $\alpha$ -디메틸벤질) 디페닐아민이 있다. 이들 화합물은 단독 또는 혼합되어 사용될 수 있다.

휘발성, 중합체와의 상용성 및 안정화 조성물의 성능에 있어서 구조식(I)중 양호한  $R_1$  및  $R_2$ 는 탄소수가 4-9인 알킬기이다.

구조식(II)의 아인산염 화합물의 예로는 트리스(모노아밀페닐) 아인산염, 트리스(2,4-디-3차-부틸페닐) 아인산염, 트리스(모노옥틸페닐) 아인산염, 트리스(혼합된 모노 및 디옥틸페닐)아인산염 트리스(모노노닐페닐)아인산염과 트리스(혼합된 모노 및 디노닐페닐) 아인산염이 있다. 이들 화합물은 단독 또는 혼합되어 사용될 수 있다.

안정화 조성물로서의 성능과 화합물의 가수분해에 대한 안정성에 대해서, 구조식(II)중 각 3쌍,  $R_3$ 와  $R_4$ ,  $R_5$ 와  $R_6$ ,  $R_7$ 과  $R_8$ 에서 적어도 하나가 탄소수 1-12(4-12가 특히 양호함)인 알킬기가 양호하다.

구조식(III)의 티오디프로피오네이트 화합물의 예로는 디도데실-3, 3'-티오디프로피오네이트, 디트리데실-3, 3'-티오디프로피오네이트, 디테트라데실-3, 3'-티오디프로피오네이트, 디헥사데실-3, 3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴-3, 3'-티오디프로피오네이트와 디옥타데실-3, 3'-티오디프로피오네이트가 있다. 이들 화합물은 단독 또는 혼합되어 사용될 수 있다.

구조식(IV-A)의 페놀 화합물의 예로는 2,6-디-3차-부틸-p-크레졸, 스테아릴  $\beta$ -(3,5-디-3차-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 메틸  $\beta$ -(3,5-디-3차-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 2,6-디-3차-부틸-4-에틸페놀과 2,6-디-3차-옥틸-4-메틸페놀이 있다. 이들 화합물은 단독 또는 혼합되어 사용될 수 있다.

구조식(IV-B)의 페놀 화합물의 예로는 2, 2'-메틸렌 비스(6-3차-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-3차-부틸-4-에틸페놀), 2, 2'-메틸렌비스(6- $\alpha$ -메틸시클로헥실-4-메틸페놀)과 2, 2'-이소프로필리덴비스(6-3차-아밀-4-메틸페놀)이 있다. 이들 화합물은 단독 또는 혼합되어 사용될 수 있다.

구조식(IV-C)의 페놀 화합물의 예로는 4, 4'-티오비스(6-3차-부틸-3-메틸페놀), 4, 4'-티오비스(2-메틸-6-3차-부틸페놀), 비스(3-메틸-5-3차-부틸-4-히드록시벤질)황화물, 비스(3,5-디-3차-부틸-4-히드록시벤질)황화물, 2, 2', 6, 6'-테트라-3차-부틸-비페놀, 4, 4'-부틸리덴비스(6-3차-부틸-3-메틸페놀), 4, 4'-메틸렌비스(2,6-디-3차-부틸페놀) 및 2, 2', 6, 6'-테트라-3차-부틸비스페놀 A가 있다. 이들 화합물들은 단독 또는 혼합되어 사용될 수 있다.

구조식(IV-A), (IV-B) 및 (IV-C)중 안정화 조성물로서 양호한  $R_{11}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{15}$  및  $R_{18}$ 은  $\alpha$ -위치에 가지달

린 탄소수가 4-9인 3차 알킬기(예를 들면, 3차부틸, 3차아밀 및 3차옥틸기)이다.

본 발명의 비오염 안정화 조성물은 구조식(I)의 디페닐아민화합물, 구조식(II)의 아인산염 화합물, 구조식(III)의 티오디프로피오네이트와 구조식(IV-A), (IV-B) 및 (IV-C)로부터 선정된 1종 이상의 폐놀 화합물을 1/0.1-10/0.2-10/0-5의 중량비로 혼합함으로서 제조된다.

안정화 조성물로서 양호한 것은, 폐놀 화합물이 디페닐아민 화합물의 중량기준으로 0.2-5배인 것, 아인산염 화합물과 티오디프로피오네이트 화합물 전체가 디페닐아민 화합물의 중량기준으로 2-15배인 것과 티오디프로피오네이트 화합물이 아인산염 화합물보다 양이 더 많은 것이다.

본 발명의 비오염 안정화 조성물은 폴리스티렌, AS수지, ABS수지 등과 같은 합성수지; SBR, NBR등과 같은 합성고무; 그리고 윤활유에 대해 특히 적당하다. 그러나, 이들은 비오염 성질이 중요한 것으로 간주되는 ABS수지 및 SBR에 이용될 때 더 효과적이다.

사용된 비오염 안정화조성물의 양은 특별히 제한되어 있지 않지만, 안정화될 물질중량기준으로 보통 0.05-10중량 %(0.1-5중량 %가 양호함)이다.

본 발명의 비오염성 안정화 조성물을 사용하는 경우, 특별히 한계를 두지 않고 안정화될 물질에 보통 첨가할 수 있다. 예를 들면, 합성수지 및 고무의 경우에, 중합체 또는 용액에 첨가, 수지분말에 첨가 과립화중 수지에 첨가, 성형시 중합체에 첨가하는 방법을 이용한다. 윤활유 경우에, 조성물은 생성 또는 사용시 첨가된다.

특히, 롤 및 스크루 압출에 의한 혼합, 밴부리 혼합기에 의한 혼합, 선형 혼합과 유탕액 또는 적당한 용매중 매스터 배치(master batch)용액 형태로 첨가하는 방법이 특별 규정없이 이용된다.

본 발명의 비오염성 안정화 조성물은 자외선 흡수제, 광 안정제, 산화방지제, 금속-비활성제, 금속 수우프, 안료, 염료, 가소제, 충전제 등과 같은 다른 첨가제와 함께 사용될 수 있다.

다음 실시예를 통하여 본 발명을 더 상세히 설명한다.

#### [실시예 1]

표1에 중량비로 나타낸 화합물을 혼합함으로서 제조되는 a-n의 안정화 조성물과 얻어진 각 조성물 0.5중량부를 ABS수지 100중량부와 혼합하여 A-N의 각 ABS수지 조성물을 제조하였다. 이와같이 얻어진 수지 조성물의 오염성질(변색도), 내열성(변색도), 장기 보존성과 내광성을 다음과 같은 실험방법으로 측정하였다. 그 결과치를 표2에 나타냈다.

##### (1) 오염성질

ABS수지 조성물을 제조하여 얻어진 시험편( $70 \times 120 \times 3\text{mm}$ )을  $100^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 기어(gear)오븐에서 정치시킨후 분광계에 의해서 빛 반사율을 특정하였다. 변색도  $\Delta E$ 는 CIE-시스템 색미분 방정식을 이용하여 정치시키기 전후에 빛 반사율로부터 계산되었다(1976).

##### (2) 내열성

ABS수지 조성물을 제조하여 얻어진 시험편( $70 \times 120 \times 3\text{mm}$ )  $180^\circ\text{C}$ 의 기어 오븐에서 24시간 동안 정치시킨후 분광계에 의해서 빛 반사율을 측정하였다. 변색도  $\Delta E$ 는 정치시키기 전후에 CIE-시스템 색미분방정식을 이용하여 빛 반사율로부터 계산되었다(1976).

##### (3) 장기 보존성

ABS수지 조성물을 실온에서 6시간 동안 저장하였다. ASTM D-256-56에 기술된 방법에 따라 조성물의 충격강도를 노치( $1/4"$ ,  $23^\circ\text{C}$ )로 측정한 것으로부터 보유 강도율을 계산하였다.

##### (4) 내광성

###### 1) 변색

ABS수지 조성물을 제조하여 얻어진 시험편( $70 \times 120 \times 3\text{mm}$ )을 썬샤인 웨더-0-메타에 100시간 동안 노출시킨 후 분광계에 의해 빛 굴절율을 측정하였다. 변색도 CIE는 노출전후에 CIE-시스템 색미분방정식을 이용하여 빛 반사율로부터 계산되었다(1976).

###### 2) 광택

노출후 상기 D형에서와 같은 방법으로 얻어진 시험편 노출전의 똑같은 시험편의 반사율을  $60^\circ$ 의 각도로 광택측정기에 의해서 측정되었다. 광택 보유율(%)은 얻어진 반사율로부터 계산되었다.

본 실시예에서 사용된 ABS수지는 하기 제제로 보통 생성된 AS공중합체 및 ABS 그라프트 중합체의 혼합물(중량비 1:1)이다.

ABS그라프트 중합체: 중량부	AS공중합체: 중량부	AS그라프트 중합체: 중량부
플리부타디엔(고체) 70	50	스티렌
스티렌 30	30	아크릴로니트릴
아크릴로니트릴 0.5	20	과황산칼륨
과산화칼륨	0.5	나트륨 라우릴벤젠설플포네이트 2

올레산칼륨 0.5  
도데실 메르캅탄 0.4

[표 1]

화합물	본 안정화 조성물								대조 안정화 조성물					
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
<b>I. 디페닐아민 화합물</b>														
디옥틸디페닐아민	1	1			1	1			1		1	1	1	1
디노닐디페닐아민			1	1			1	1						
<b>II. 아인산염 화합물</b>														
트리스(모노노닐페닐) 아인산염	3		1.5			3	1.5		1	2		15	5	
트리스(혼합된 모노 및 디노닐페닐)아인산염	5		4		1	3								
<b>III. 티오디프로피오네이트 화합물</b>														
디트리데실 3, 3'- 티오디포로피오네이트	6		1.5			1.5	2	2	2		14			
디스테아릴 3, 3'- 티오디프로피오네이트	4		5		2.5	4	4					4		
<b>IV. 페놀 화합물</b>														
A.2, 6-디-3차-부틸-p- 크레졸			1			1								
스테아릴 B-(3,5-디-3 차-부틸-4-히드록시페닐) 프 로피오네이트						1								
B.2, 2'-메틸렌비스 (6-3차-부틸-4-메틸페놀)		0.5				2		1						
C.4, 4'-티오비스 (6-3차-부틸-3-메틸페놀)			2	1							10			

[표 2]

	ABS수지 조성물													
	본 실시예								비교실시예					
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
오염성질 $\Delta E$	2.0	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	5.0	2.5	6.0	5.0	3.0	2.5
내열성 $\Delta E$	2.0	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	5.5	7.5	3.0	6.0	7.0	5.5
장시간 안정도 %	93	94	92	98	98	98	97	95	75	65	65	70	71	60
빛 저항성: 변색도 $\Delta E$	2.5	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	6.0	6.0	4.5	5.0	7.0	6.5
광택률 %	85	87	85	96	95	93	95	94	70	60	75	70	70	68

[실시예 2]

안정화 조성물을 함유하지 않는 스티렌/부타디엔 고무(SBR 1502, 스미토모 화학회사 제품)를 각각 표 1에서와 하기 기술된 안정화 조성을과 함께 률에서 혼합하여 SBR조성을 제조하였다. 얻어진 조성물의 열안정성을 측정하여 표 3에 얻어진 결과치를 나타냈다. 열안정성은 조성물을 100°C의 기어 오븐에서 정지시킬때, SBR조성을의 겔함량(톨루엔-불용성)이 10중량 %에 도달하는데 필요한 시간(필요한 시간은 Gel I. P.로 나타냄)과 똑같은 온도의 기어오븐에서 40시간동안 정지시킨 후 조성물의 색을 기준으로 측정되었다.

## 안정화 조성물 성분:

- 0 : 스티렌화 폐놀  
 P : 스티렌화 폐놀과 트리스-노닐페닐 아인산염의 혼합물(중량비 1 : 3)  
 q : 2, 6-디-3차-부틸-p-크레졸  
 r : 2, 6-디-3차-부틸-p-크레졸과 트리스노페닐 아인산염의 혼합물(중량비 1 : 3)  
 s : 윙스테이 티(Wingstay T: 상업적으로 유용한 안정화 조성물)  
 t : 윙스테이 티와 트리스노닐페닐아인산염의 혼합물(중량비 1 : 3)  
 u : 아제라이트 젤트를(상업적으로 유용한 안정화 조성물)

[표 3]

	안정화 조성물		열안정성		
	부호	투여량(PHR)	초기 SBR- 오염성질	Gel I.P. (시간)	40시간 노화후 SBR 조성물의 색
	d	1.0	비오염*1	300	황색
	e	"	"	340	"
본 실시예	f	"	"	280	"
	g	"	"	310	"
	i	"	"	160	황갈색
	k	"	엷은적갈색	260	적갈색
	j	"	비오염	230	황갈색
비교	m	"	"	215	"
실시예	o	"	"	55	"
	p	"	"	60	황색
	q	"	"	150	"
	r	"	"	160	"
	s	"	황색	120	황갈색
	t	"	비오염	140	"
	u	"	"	75	황색
첨가하지 않음			"	5	황갈색

주) \* 1는 노화되지 않은 SBR조성물의 색(엷은 황색)을 나타낸다.

[실시예 3]

윤활유[다이코 세키유 회사 제품인 뉴트럴 오일(Neutral oil) #200]하기표에 나타낸 각 본 명의 안정화 조성물과 하기 나타낸 조절제로서 안정화 조성물을 혼합하였다. 각 혼합된 기름 50g을 ASTM D-2272에서 회전 봄베 산화실험 방법에 따라 다음과 같이 산화하였다: 혼합된 기름에 증류수(5m)와 구리촉매[광택시키고 에틸 에테르로 세척한 후 건조시켜 얻어진 스파이럴(spirals)]를 혼합한 후 유리용기에 넣은 다음 산소분위기하에서 산화하였다. 이 실험에서 유리 용기를 압력계이지가 부착된 스텐레스강 용기에 넣은 다음 강철용기를 150°C에서 유지되는 기름 중탕에 넣은 후 수평으로 약 30. 기울어진 측으로 100 r.p.m으로 회전시킨다. 가열하기전 강철 용기내의 산소압력을 약 7Kg/cm<sup>2</sup>로 조절한 후 산화가 개시될때까지 일정하게 유지되는 최대온도까지 서서히 가열하였다. 산소 흡수 유도 기간으로 간주되는 최대압력으로부터 산소압력이 2.0Kg/cm<sup>2</sup> 까지 떨어질 때 필요한 시간을 분으로 기록하였다. 결과치를 표5에 나타냈다.

[표 4]

화합물	본 안정화 조성물				
	A	B	C	D	E
<b>I. 디페닐아민 화합물</b>					
디옥틸디페닐아민	1	1	1		
디노닐디페닐아민			1	1	
<b>II. 아인산염 화합물</b>					
트리스(모노노닐페닐)아인산염	1	1	1	1	0.5
<b>III. 티오디프로피오네이트 화합물</b>					
디트리데실-3, 3'-티오디프로피오네이트	1.5	1.5	1.5	1.5	3
<b>IV. 페놀 화합물</b>					
A. 2, 6-디-3차-부틸-p-크레졸	1		1	3	
B. 2'-메틸렌비스-(6-3차-부틸-4-메틸페놀)		1			
C. 4'-메틸렌비스(2, 6-디-3차-부틸페놀)			1		

화합물	F	G	H
<b>I. 디페닐아민 화합물</b>			
디옥틸디페닐아민			
디노닐디페닐아민	1	1	1
<b>II. 아인산염 화합물</b>			
트리스(모노노닐페닐) 아인산염	0.5	1	1
<b>III. 티오디프로피오네이트 화합물</b>			
디트리데실-3, 3'-티오디프로피오네이트	6	1.5	1.5
<b>IV. 페놀 화합물</b>			
A. 2, 6-디-3차-부틸-p-크레졸	4		
B. 2'-메틸렌비스-(6-3차-부틸-4-메틸페놀)		1	
C. 4'-메틸렌비스(2, 6-디-3차-부틸페놀)			1

대조안정화 조성물 :

I : 디옥틸디페닐아민

J : 디노닐디페닐아민

K : 트리스(모노노닐페닐)아인산염

L : 디트리데실-3, 3'-티오디프로피오네이트

M : 2, 6-디-3차-부틸-p-크레졸

N : 2, 2'-메틸렌비스(6-3차-부틸-4-메틸페놀)

O : 4, 4'-메틸렌비스(2, 6-디-3차-부틸페놀)

[표 5]

		본 실시예							
투여량(중량 %)		안정화 조성물의 기호							
		A	B	C	D	E	F	G	H
산소흡수 유도기간	0.2	450	515	395	440	420	460	510	400
	0.5	980	1210	920	985	900	1150	1195	910

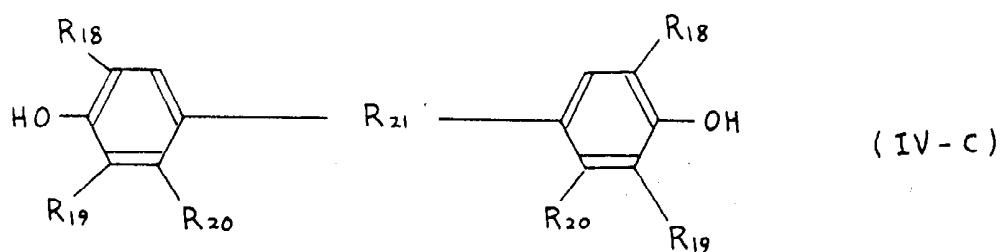
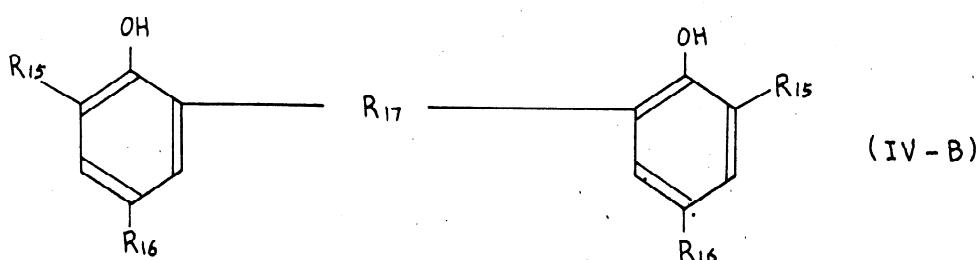
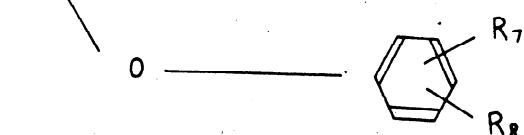
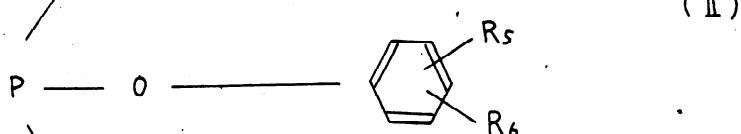
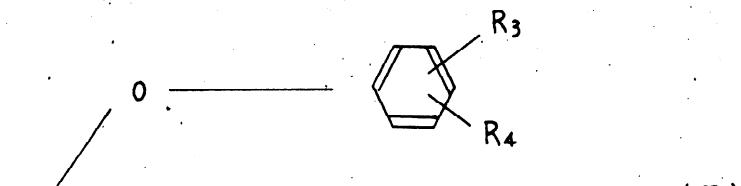
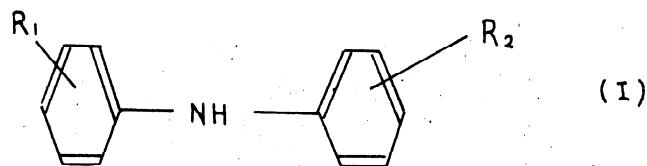
  

비교실시예									
투여량(중량 %)		안정화 조성물의 기호							
		I	J	K	L	M	N	O	첨가않음
산소흡수 유도기간	0.2	95	90	40	75	105	120	95	35
	0.5	275	260	55	210	350	385	250	

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

하기 구조식(I)의 디페닐아민 화합물, 하기 구조식(II)의 아인산염 화합물, 하기 구조식(III)의 티오디프로피오네이트 화합물과 하기 구조식(IV-A), (IV-B) 및 (IV-C)로부터 선정되는 1종 이상의 페놀화합물이 1/0.1-10/0.2-10/0-5의 중량비로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 비오염 안정화 조성물:



상기식에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 수소원자 또는 탄소수 3-12인 알킬기이고(단, 동시에 수소는 아님),  $R_3-R_8$ 은 각각 수소원자 또는 탄소수 1-12인 알킬기이고, 서로 같거나 다를 수 있는  $R_9$  및  $R_{10}$ 은 각각 탄소수 8-20인 알킬기이며,  $R_{11}$  및  $R_{13}$ 은 각각 탄소수 3-12인 측쇄 알킬기이고,  $R_{12}$ 는 메틸, 에틸 또는  $-CH_2CH_2COOR_{14}$ 기(여기서  $R_{14}$ 는 탄소수 1-20인 알킬기임)이고,  $R_{15}$ 는 탄소수 3-12인 측쇄 알킬기이고,  $R_{16}$ 은 인메틸 또는 에틸기이고,  $R_{17}$ 은 탄소수 1-4인 알킬리덴기이고,  $R_{18}$ 은 탄소수 3-12인 측쇄 알킬기이고,  $R_{19}$ 는 수소원자 또는 탄소수 1-12인 알킬기이며,  $R_{19}$ 가 수소원자일 때  $R_{20}$ 은 메틸기이고,  $R_{19}$ 가 탄소수 1-12인 알킬기일 때  $R_{20}$ 은 수소원자이며,  $R_{21}$ 은 직접적 결합, 황원자, 메틸렌,  $-CH_2-S-CH_2-$  또는 탄소수 1-4인 알킬리덴기이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 디페닐아민 화합물 대 아인산염 화합물 대 티오디프로피오네이트 화합물 대 페놀화합물의 종량비가 1/0.1-10/0.2-10/0.2-5인 비오염 안정화 조성물.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 아인산염 화합물과 티오디프로피오네이트 화합물 전체가 디페닐아민 화합물 종량기준으로 15배이하인 비오염 안정화 조성물.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 티오디프로피오네이트 화합물의 양이 아인산염 화합물 보다 더 많은 비오염 안정화 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 디페닐아민 화합물이 디옥틸디페닐아민 및 디노닐디페닐아민인 비오염 안정화 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 아인산염 화합물이 트리스(모노노닐페닐)아인산염 또는 트리스(훈합된 모노 및 디노닐페닐)아인산염인 비오염 안정화 조성물:

**청구항 7**

제1항에 있어서, 티오디프로피오네이트 화합물이 디도데실-3, 3'-티오디프로피오네이트, 디트리데실-3, 3'-티오디프로피오네이트, 디테트라데실-3, 3'-티오디프로피오네이트와 디옥타데실-3, 3'-티오디프로피오네이트로부터 선정되는 1종 또는 그 이상인 비오염 안정화 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 페놀 화합물이 2, 6-디-3차-부틸-p-크레졸, 스테아릴  $\beta$ -(3,5-디-3차-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 2, 2'-메틸렌비스(6-3차-부틸-4-메틸페놀), 4, 4'-티오비스(6-3차-부틸-3-메틸페놀)과 4, 4'-부틸리덴비스(6-3차-부틸-3-메틸페놀)로부터 선정되는 1종 또는 그 이상인 비오염 안정화 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 디노닐디페닐아민, 트리스(모노노닐페닐)아인산염, 디트리데실-3, 3'-티오디프로피오네이트와 2, 6-디-3차-부틸-p-크레졸 또는 2, 2'-메틸렌비스(6-3차-부틸-4-메틸페놀)로 구성된 비오염 안정화 조성물.

**청구항 10**

제1항에 따른 비오염 안정화 조성물로 안정화된 ABS수지.

**청구항 11**

제1항에 따른 비오염 안정화 조성물로 안정화된 스티렌/부타디엔고무.

**청구항 12**

제1항에 따른 비오염 안정화 조성물로 안정화된 윤활유.