(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 210/00
C08F 232/04
C08F 4/64
C08F 4/68
C07C 39/23
C07C 321/26

(45) 공고일자 1999년03월20일
(11) 등록번호 특0167559
(24) 등록일자 1998년09월29일

(21) 출원번호 특1991-011794
(22) 출원일자 1991년07월10일
(65) 공개번호 특1992-002643
(43) 공개일자 1992년02월28일

(30) 우선권주장 7/550,373 1990년07월10일 미국(US)
7/608,292 1990년11월02일 미국(US)

(73) 특허권자 디에스엠 엔.브이. 제로엔 헨드리쿠스 조셉 덴 하르토그
네덜란드왕국 히르렌 헤트 오버루운 1
(72) 발명자 에롤 조세프 올리비에르
미합중국 바톤 라우지 루에 크로자트 1312
헤롤드 윌리엄 영 쥬니어
미합중국 바톤 라우지 더취 하일랜드 레인 210
(74) 대리인 김명신

심사관 : 조성신

(54) 중합화시킬수 있는 항산화제 및 결합된 항산화제를 함유하는 올레핀 중합체

요약

본 발명은 적어도 하나의 치환체가 화합물에 항산화성을 부가하는 하나이상의 기를 함유하는 치환된 노르보르넨의 형태로 된 상기 중합화시킬 수 있는 항산화 단량체를 따라 에틸렌 불포화를 함유하는 하나이상의 단량체를 지에글러 중합화시킴에 의해 제조되는 항산화성을 가진 올레핀중합체 뿐만 아니라 지에글러 촉매시스템을 사용해서 중합화시킬 수 있는 항산화제에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

중합화시킬 수 있는 항산화제 및 결합된 항산화제를 함유하는 올레핀 중합체

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 중합체 및 항산화제에 항산화성을 부가하는 공중합체를 형성하기 위해 다른 단량체와 중합화될 수 있는 항산화제 및 이러한 중합체를 제조하기 위해 사용되는 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 중합화시킬 수 있는 항산화제 단량체와 알파-올레핀의 지에글러 중합화에 의해 제조된 항산화성을 가진 올레핀 중합체에 관한 것이다.

본 발명은 더욱이 공촉매 또는 제어제를 과량으로 사용하지 않고 직접 지에글럴 촉매작용에 의해 폴리올레핀에 기능성을 부여하는 방법을 제공한다.

현재 널리 알려진 지에글럴 촉매 시스템의 발전은 알파 올레핀을 매우 유용한 중합체 및 공중합체로 중합화시킬 수 있게 한다.

지에글럴 촉매 시스템에 있어서 주요한 결점중 하나는 실제로 극성인 작용기를 함유하는 단량체로 사용될 수 없다는 것이다.

일반적으로, 이러한 극성 작용기는 지에글럴 촉매시스템의 성분들과 비가역적으로 반응되는 경향을 가지는 결과 지에글럴 촉매성분의 실제 농도를 낮춘다.

실제로 모든 폴리올레핀이 사슬 절단, 가교 및 탈색을 포함해서, 중합체내에 바람직스럽지 않은 변화를 야기시키는 경향을 가진 비제어 산화에 대한 안정화를 요구한다는 사실이 똑같이 널리 알려져 있고, 그 결과, 반대로 중합체의 역학적 및 기계적 성질을 변화시킨다.

광범위한 연구가 안정화 영역에서 이루어지고, 상기 연구는 엘라스토머 올레핀 중합체를 포함해서, 올레핀 중합체에 더 큰 안정성을 부여하는 무수한 항산화제의 발전을 야기시킨다.

수년에 걸쳐 발전된 항산화제의 주요종류는 가려진 페놀의 종류이다.

가려진 페놀과 같은 분자 항산화제가 다양한 폴리올레핀의 안정화에서 널리 알려진 용도를 가지는 반면, 이들은 중합체내에 항산화제의 고갈을 야기시키는 중합체로부터 이동시키기 위해 어떤 조건하에서의 사용 경향을 띠고, 그결과 중합체는 산화되어 분해되는 경향이 있다.

분자 항산화제의 이전을 촉진시키는 조건하에 중합체내에 존재하는 매어진 항산화제의 사용은 (1) 클린, R.H. 및 밀러, J.P., 현탁 고무용 중화시킬 수 있는 항산화제의 제조 및 활동도, 러버 화학 및 기술, 46, 96(1973) ; (2) 메이어, G.E., 카브콕, R.W. 및 나플레스, F.J., 단량체 항산화제로 공중합된 현탁 고무, 러버 화학 및 기술, 46, 106(1973); (3) 호르바트, J.W. 자동차에 적용되는 결합된 항산화제 안정화된 NBR, 엘라스토메릭스, 1979년 8월, 페이지 19 ; (4) 쿠크즈코브스키, J.A. 및 길릭크, J.G., 중합체-결합된 항산화제, 러버 화학 및 기술, 57, 621(1984) ; (5) 엔겔스, H.W. et al., 중합체-모델에 화학적으로 결합될 수 있는 신규한 알킬-아릴-P-페닐렌디아민의 유효성 연구, 러버 화학 및 기술, 62, 609(1989) ; (6) 파아커, D.K. 및 슐츠, G.O., N-(4-아닐리노페닐)-메타크릴아미드, 중합화시킬 수 있는 아민 항산화제 : 합성, 공중합화, 공중합체 성질, 및 수행성, 러버 화학 및 기술, 62, 732(1989) ; (7) 간데크, T.P., 하튼, T.A. 및 레이드, R.C., 반응을 수반하는 회분식 추출 : 폴리올레핀으로부터 물.2. 로의 페놀성 항산화제 이동 실험결과 및 토론, Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1036(1989) ; 및 (8) 밀러, D.E. et al., 중합체 접촉 추출 매개재용 분해가 잘 안되는 항산화제, 러버 월드, 1989년 8월, 페이지 13에 의해 주장된다.

이러한 항산화제는 중합체 그자체의 생산시 그라프팅 반응을 경유하거나 올레핀성 단량체와의 공중합화에 의해 중합체에 화학적으로 연결된다는 사실때문에 중합체-결합된 것으로 특징지어진다.

다른 단량체와의 공중합화로부터 유래되는 중합체-결합된 항산화제는 일반적으로 자유 라디칼 중합화에 제한되고, 특히 NBR러버의 생산시 부타디엔 및 아클릴로니트릴의 자유 라디칼 현탁 공중합화에 국한된다.

대표적인 중합체-결합된 항산화제 단량체는 부타디엔 및 아클릴로니트릴과의 자유 라디칼 메카니즘을 경유하여 공중합될 수 있는 아크릴산 또는 메타크릴산의 아미드 또는 에스테르 유도체를 포함한다.

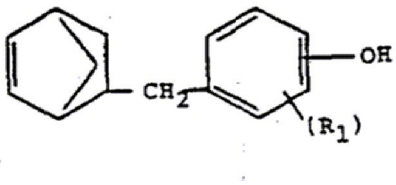
이러한 중합체-결합된 항산화제가 자유 라디칼 중합화 기술에서 단량체로서 널리 적합한 반면, 이들은 극성기가 촉매독으로 작용하는 경향이 있기 때문에 지에글러 촉매시스템에 의해 촉매되는 중합화시 용도에 비적합하다.

지에글러 촉매시스템을 사용하는 공중합화 극성 단량체로 혼합하는 것이 미국 특허 Nos. 3,748,316 ; 3,796,687 및 4,017,669에서 제안된다.

특히, 이들 선행 특허는 지에글러 촉매시스템을 경유하여 에틸렌 및 프로필렌과의 공중합화용 단량체로서 거기에 화학적으로 결합되는 페놀성기를 가진 어떤 노르보르넨 화합물을 제안한다.

이들 참조 일반 지침은 상기 화합물이 다음 일반 구조를 갖는다고 한다;

화학식 1



이 식에서 R_1은 R이나 OR이고 R은 1-18개의 탄소원자 또는 수소를 함유하는 알킬, 아릴 또는 시클로 알킬일 수 있다.

세가지 특허 지침은 상기 형태의 화합물이 제조될 수도 없고, 이러한 단량체와의 중합화를 설명할 수도 없다.

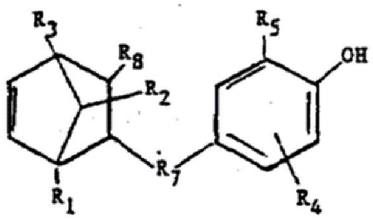
그 결과, 상기 세개의 특허는 공중에게 알려진 내용으로부터 제조된 이들 화합물 및 공중합체를 제시하지 못한다.

부가적으로, 이들 특허가 동 몰량의 극성 단량체에 대한 알루미늄알킬(여기에 참조된 단량체가 아님), 매우 값비싼 용액, 뿐만 아니라 현대의 러버 및 플라스틱 공업의 환경 및 순도 표준의 견지에서 비실제적이다.

더우기, 그로부터 획득된 극성 공중합체에 항산화성을 부가하는 페놀형 극성 단량체의 퍼텐셜이 인식되지 않는다.

미합중국 특허 제4,301,306은 하기 일반 구조식의 노르보르네닐 모노페놀성 화합물을 기술한다:

화학식 2



상기 식은 반응활성 이중 결합을 가지고 그결과 중합화될 수 있다.

상기 특허는 중합화 반응에서 반응활성 노르보르네닐 페놀성 화합물을 사용하는 법도, 일전에 중합화된 것을 가리키는 것도 아님을 나타내고, 그결과 획득된 공중합체는 항산화성을 가진다.

상기 설명된 노르보로네닐 모노페놀성 화합물은 치환 촉매를 사용하는 링오프닝 중합화가 디시클로펜타디엔, 노르보르넨 또는 치환된 노르보르넨, 및 1-헥센과 같은 올레핀와 노르보르네닐 페놀성 화합물을 혼합하는 중합성 항산화 조성물을 제조하는 미합중국 특허 제4,355,148호의 과제이다.

중합화시킬 수 있는 항산화제 및 중합화시킬 수 있는 항산화제가 결과 공중합체에 항산화성을 부가하기 위해 또다른 단량체 또는 단량체의 혼합물과 공중합화 될 수 있는 그의 제법을 제공하는 것이 따라서 본 발명의 과제이다.

촉매시스템이 중독되지 않고 널리 공지된 지에글러 방법중 어느 하나에 의해서 중합화될 수 있는 다른 단량체와 공중합화 될수 있고 단순하고 값싼 방법에 의해 제조될 수 있는 중합화시킬수 있는 항산화 화합물을 제공하는 것이 본 발명의 더욱 특수한 과제이다.

올레핀-함유 항산화제가 알파-올레핀 또는 올레핀 혼합물로 공중합화되고 직접 중합체 중축에 혼합되는 통상적인 지에글러 중합화 방법에 의해 제조된 항산화성을 가진 폴리올레핀을 제공하는 것 또한 본 발명의 목적이다.

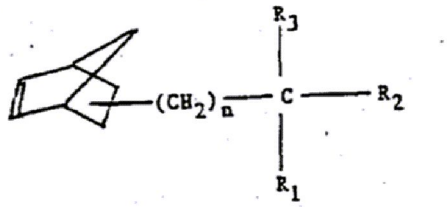
본 발명의 또하나의 목적은 제어 기와 같은 특별한 기술 및 과량의 오르가노-알루미늄 공-촉매를 사용하지 않고 직접적인 지에글러 촉매에 의해 폴리올레핀에 기능성을 부여하는 것이다.

본 발명의 개념은 치환체가 화합물에 항산화성을 부여하는 아릴기를 함유하는 치환된 노르보르넨의 형태로 된 지에글러-중합화시킬 수 있는 항산화 화합물에 있다.

가려진 히드록시-치환된 방향족 그룹이 항산화-부가 치환체중에서 바람직하고, 가려진 알킬-치환된 페놀이 가장 바람직하다.

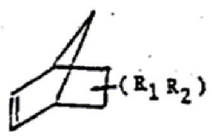
본 발명의 지에글러-중합화시킬 수 있는 항산화제는 하기와 같은 일반식을 가진다:

화학식 3



상기 식에서 n=0-3, R_1은 상기 화합물에 항산화성을 부여하는 아릴기이고 R_2은 상기 화합물에 항산화성을 부여하는 수소원자나 아릴기이고 R_3는 수소원자나 알킬기; 또는 하기와 같은 화학식을 가진 화합물이다:

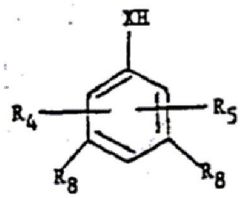
화학식 4



상기 식에서 R_1 및 R_2는 각각 항산화성을 상기 화합물에 부여하는 아릴기이다.

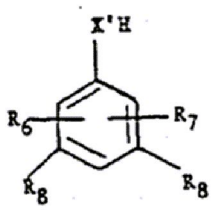
바람직한 실시양태에서, R_1은 하기 일반식이고,

화학식 5



R_2는 하기 일반식을 가진다.

화학식 6

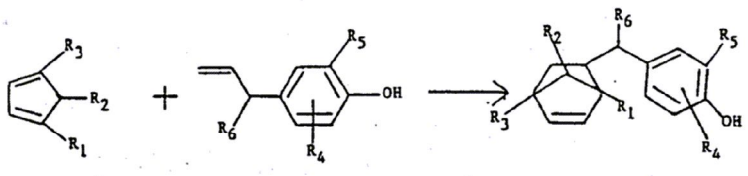


각각의 일반식에서, X 및 X'은 이가 산소원자 및 이가 황원자로부터 선택되고; R_4, R_5, R_6 및 R_7은 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, t-부틸, 펜틸, 이소펜틸등과 같은 1-8개의 탄소원자를 함유하는 알킬이고, 또는 부가적으로 R_4 및 R_6는 수소일 수 있고, R_8은 수소, 메틸, 에틸 또는 그의 혼합물이고 R_3는 상기 구조에서 메틸, 에틸, 프로필등과 같은 수소 또는 알킬이다.

본 발명의 항산화제를 함유하는 모노 페놀성 올레핀의 합성에 대한 적합한 경로는 레이어 명의의 미합중국 특허 제4,301,306에 기술되어 있고 참고로 여기에 기술된다.

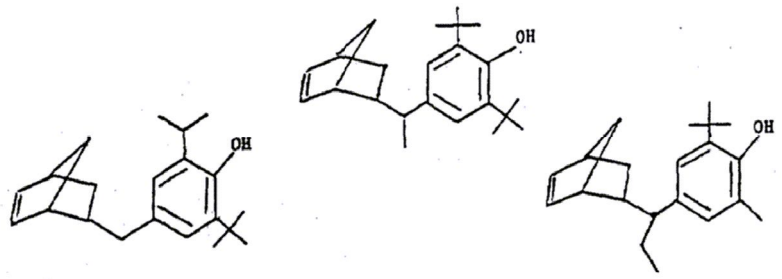
레이어는 하기 나타나는 바와 같이 시클로펜타디엔을 4-알케닐 페놀과 반응시킴에 의해 알킬렌 또는 알케닐렌 페놀기로 5-위치에 치환된 2-노르보르넨을 형성하기 위해 널리 알려진 디엘스 알더 반응을 사용한다.

반응식 1



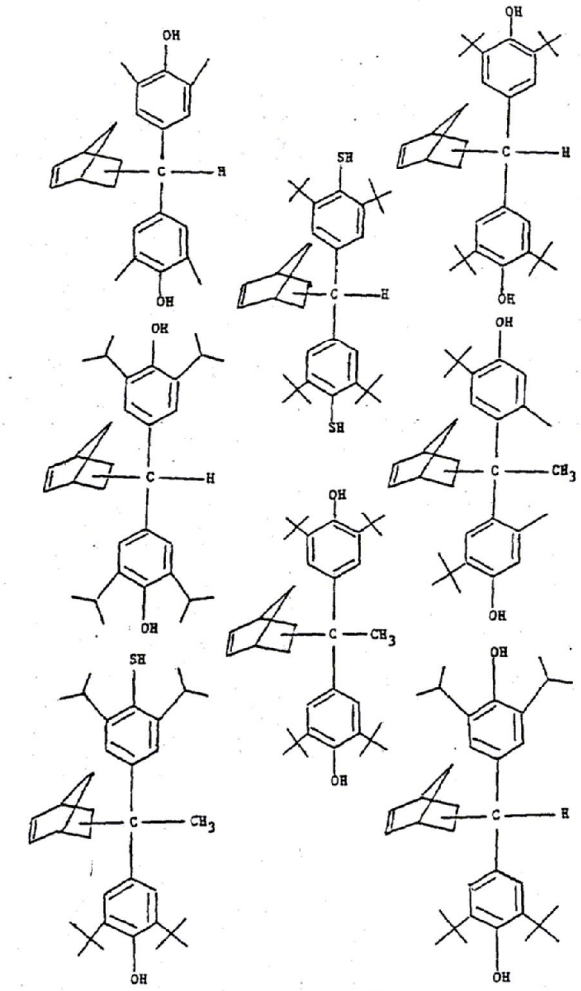
특정한 바람직한 실시예는 하기 구조를 포함한다:

화학식 7



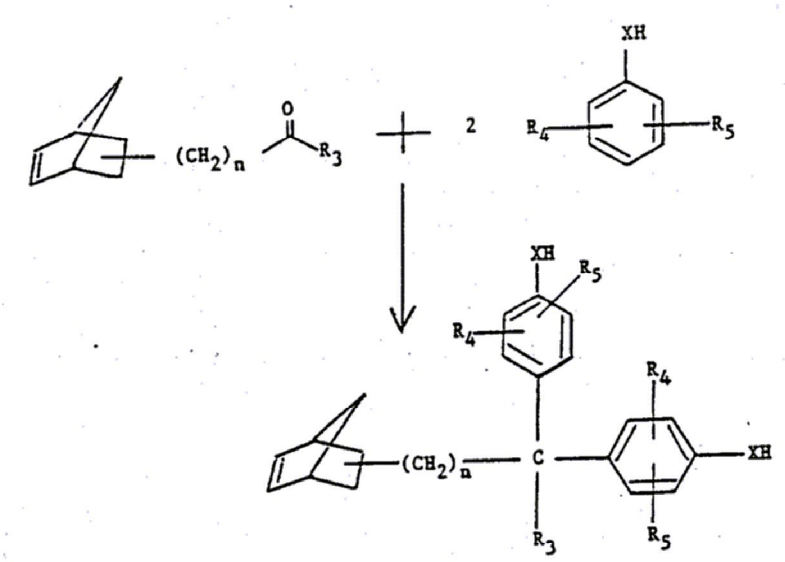
하기의 화합물들이 이전의 노르보르넨 비스페놀들 중에서 바람직하다:

화학식 8



본 발명의 비스페놀성 중합화시킬 수 있는 항산화제는 하기 방정식에 의해 나타나는 바와 같이 2-노르보르넨 카르복시 화합물과 이 치환된 페놀 및/또는 이치환된 티오페놀의 베이스 촉매된 축합반응에 의해 제조될 수 있다:

반응식 2



적합한 2-노르보르넨 카르복시 화합물은 이중 결합된 탄소를 제외하고 노르보르넨 고리상에 어느 위치에서 발생하는 카르복시 치환으로 R_3가 메틸, 에틸, 프로필등과 같은 알킬그룹 또는 수소인 것들을 포함할 것이다.

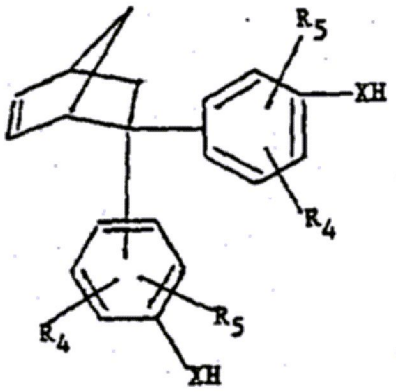
베타, 감마-불포화 노르보르네논은 하기 구조와 같다:

화학식 9

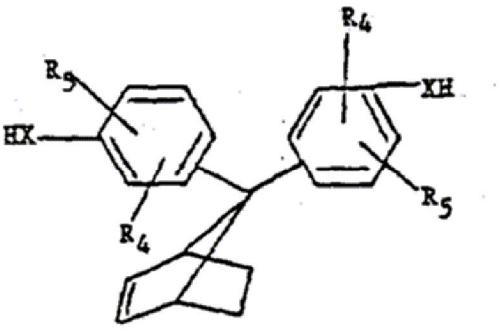


또한 페놀 또는 티오페놀과의 축합반응에 대해 적합한 출발 물질이 하기 구조식의 중합화시킬 수 있는 항산화제를 만든다:

화학식 10



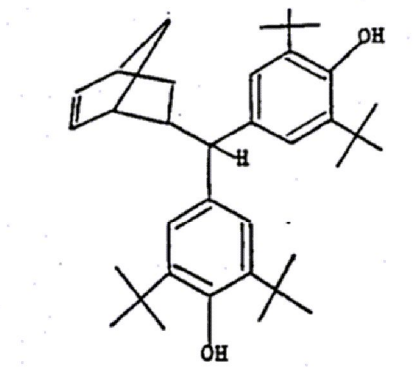
화학식 11



상기 발명의 실시에 적합한 이치환된 페놀 및/또는 이치환된 티오페놀은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, t-부틸, 펜틸, 이소펜틸등과 같은 1-8 탄소원자를 함유하는 각각 독립적인 알킬 R_4 및 R_5그룹을 가질 것이다.

2-노르보르넨-5-카르복스알데히드 및 2당량의 2,6-디-3가-부틸페놀 사이의 반응으로부터 특정한 생성물은 비스페놀 N을 가리키고 하기와 같이 나타난다:

화학식 12



두개의 다른 페놀 및/또는 티오페놀성기가 동일한 노르보르넨 분자상에서 치환되는 경우에, 관련되는 중합화할 수 있는 항산화제는 관련되는 혼합된 생성물을 형성하기 위해 적절한 혼합물, 대표적으로 동몰의 혼합물인 두개의 페놀, 티오페놀 또는 티오페놀과 페놀의 혼합물을 사용함에 의해 제조될 수 있다.

상기 반응은 메틸 알콜과 같은 저급 알카놀 용매에서 페놀 또는 티오페놀을 용해시킴에 의해 수행될 수 있고 용해된 상태에서 칼륨 수산화물이 가산된다.

그리고나서, 2-노르보르넨-5-카르복스알데히드가 첨가되고, 바람직한 화합물 또는 화합물들의 혼합물의 중화 및 회수가 이루어진다.

당분야에서 통상의 지식을 가진자에 의해 알려진 바와 같이, 페놀 혼합물, 티오페놀 혼합물, 또는 티오페놀과 페놀의 혼합물이 사용된다면, 그리고나서 상기 생성물은 노르보르넨 분자가 혼합된 페놀 및 티오페놀로 치환되는 화합물들의 혼합물이 될 것이다.

본 발명의 지에글러 중합화시킬 수 있는 항산화제는 일반적으로 올레핀의 지에글러 촉매된 중합화에서 공-단량체로서 특수한 효용을 나타낸다.

그결과, 본 발명의 중합화시킬 수 있는 항산화제는 부타디엔 이소프렌 및 1,4-헥사디엔 및 스티렌과 같은 공액 또는 비-공액 디엔을 가진 헥센, 에틸렌, 프로필렌, 부텐과 같은 임의의 알파-올레핀으로 공중합화될 수 있다.

부가적으로, 본 발명의 항-산화제는 삼원중합체, 사원중합체등을 제조하기 위해 올레핀 혼합물의 중합화에서 공-단량체로서 사용될 수 있다.

결과 항산화제-함유 중합체는 결정 또는 무정형일 수 있고 플라스틱에서 탄성중합체에 이르는 적용시, 폭넓게 효용성이 나타난다.

본 발명의 실시에 유용한 대표적인 지에글러 촉매는 주기율표 Ⅰ-Ⅲ족에서 선택된 금속 및 금속 결합된 기에 적어도 하나의 탄소를 가진 베이스금속 알킬 또는 수산화물과 결합하여 사용되는 금속이 주기율표의 Ⅳ-Ⅵ족(오하이오주, 클리블랜드시, 케미칼 러버 컴퍼니사의 화학 및 물리의 CRC 핸드북에서 출판됨)으로부터 선택되는 전이 금속화합물로 구성된다.

보통 선택되는 전이금속의 예는 바나듐, 티타늄, 지르코늄, 코발트, 크롬 및 니켈이다.

보통 사용되는 베이스금속 알킬들의 예는 다양한 유기 알루미늄화합물, 유기 알루미늄 할로겐 화합물, 유기 아연 화합물 또는 유기 마그네슘 화합물이다.

전이금속 성분은 동종이거나 이종일 수 있고 유기 에스테르, 아민, 포스핀, 실리케이트 또는 다른 것들과 같은 전자주게 화합물과 착화합물 처리되어 또는 결합하여 사용될 수 있다.

대안적으로, 전이금속은 MgO, $MgCl_2$, 실리카 또는 알루미나와 같은 불활성 담체상에서 지지될 수 있다.

또한 필립스 촉매로 알려진 활성화된 실리카-알루미나상에 지지된 CrO_3가 본 발명의 실시, 특히 항산화제 결합된 폴리에틸렌의 제조에 또한 적합하다.

항산화 단량체를 함유하는 올레핀과의 지에글러 중합화 반응은 제한된 반응이 아니고 용액, 슬러리, 기체상 또는 이러한 공정의 어떤 결합으로 수행될 수 있다.

당 분야에서 통상의 지식을 가진 자들에게 알려진 바와 같이, 방법의 선택은 폴리올레핀 및 특정한 지에글러 촉매시스템의 형태에 의존한다.

활성 지에글러 촉매는 반대로 중합화시킬 수 있는 항산화 단량체에 의해 영향받지 않는다.

당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자들에게 알려진 분자량에 대한 것들을 포함해서, 표준 지에글러 중합화 기술은 표준 중합체에 대한 것과 같은 동일한 선결된 분자량, 분자량 분포, 입체-특이성 및 공-단량체 수준에서 결합된 항산화제로 중합체를 얻도록 사용될 수 있다.

촉매성분의 몰비 즉, 베이스 금속 알킬 대 전이금속 성분은 변하지 않는다.

촉매성분의 가산 절차는 또한 변경될 필요가 없다.

중합화시킬 수 있는 항산화제 단량체와 베이스 금속 알킬의 선행반응이 요구되지도 않고, 바람직한 것도 아니다.

알파-올레핀 혼합물과 본 발명 항산화제의 지에글러 중합화의 유용한 예는 EPM 러버의 제조 및 EPDM 러버의 제조에서와 같이 3-18개의 탄소원자를 함유하는 알파-올레핀, 에틸렌, 및 비-공액 디엔의 삼원중합화이다.

이러한 EPDM 중합체의 제조에서 적합한 디엔은 1,4-헥사디엔, 모노시클릭 폴리엔 및 폴리시클릭 폴리엔을 포함한다.

디시클로펜타디엔, 옥타디엔, 시클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔, 알킬리덴 기가 1 내지 20개의 탄소원자 및 바람직스럽게 1 내지 8개의 탄소원자를 함유하는 알킬리덴 노르보르넨, 알케닐 노르보르넨, 및 특히 알케닐 기가 약 3 내지 20개의 탄소원자를 포함하는 구체적으로 5-알케닐-2-노르보르넨을 포함한다.

다른 적합한 가교된 고리 폴리엔은 비시클로-(3,2,1)-헥산과 같은 비시클로-(2,2,2)-헥산의 다불포화 유도체, 비시클로-(3,3,1)-노난의 다불포화 유도체 및 비시클로-(3,2,2)-노난의 다불포화 유도체를 포함한다.

바람직한 가교된 고리화합물의 예는 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨, 5-n-프로필리덴-2-노르보르넨, 5-이소부틸리덴-2-노르보르넨, 5-n-부틸리덴-2-노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 5-(2-메틸-2-부테닐)-2-노르보르넨, 5-(3-메틸-2-부테닐)-2-노르보르넨 및 5-(3,5-디메틸-4-헥세닐)-2-노르보르넨을 포함한다.

중합체 중축에서 본 발명의 중합화시킬 수 있는 항산화제를 혼합하는 EPM/EPDM 러버는 에틸렌:프로필렌의 95:1 내지 5:90사이, 그리고 바람직스럽게 에틸렌:프로필렌의 85:15 내지 55:45사이에서 변하는 에틸렌 대 프로필렌(또는 달리 C_3 내지 C_{16} 모노-올레핀중)의 몰비를 포함한다.

폴리엔 또는 치환된 폴리엔은 0 내지 30중량 퍼센트 범위내의 양인 EPDM 러버에 화학적으로 결합되어 있다.

본 발명의 중합화시킬 수 있는 항산화제 단량체는 중합체가 놓인 특수한 용도에 부분적으로 의존해서 0.001 내지 20중량 퍼센트에 달하는 양인 폴리올레핀 중축에 결합된다.

동일한 양의 중합화시킬 수 있는 항산화제가 상기 개설된 바와 같이 다른 중합체들에서 사용될 수 있다.

이러한 중합체들은 당 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에게 널리 공지된 지에글러-촉매의 존재하에 상호-중합화시에 제조된다.

이러한 EPM 또는 EPDM 상호중합체를 제조하는 기술은 미합중국 특허 제2,933,480호, 제3,093,621호, 제3,211,709호, 제3,646,168호, 제3,790,519호, 제3,884,993호, 제3,894,999호 및 제4,059,654호, 뿐만 아니라 많은 다른 것들에서 널리 공지되어 기술되어 있다.

여기에 기술된 중합화시킬 수 있는 항산화제 단량체는 또한 선형 저밀도 폴리에틸렌을 제조하기 위해서, 부텐, 헥센 및 옥텐과 같은 알파-올레핀 및 에틸렌과의 공중합화 및 초고분자량 폴리에틸렌을 포함해서, 고밀도 폴리에틸렌을 제조하기 위해서 에틸렌과의 공중합시에 유용하게 관련된다.

상기 반응은 헥산, 톨루엔, 액체 단량체 또는 지방족 포화탄소 용액으로 더해지는 중합화시킬 수 있는 항산화제 단량체로써 당 기술분야에서 통상의 지식을 가진자들에게 공지된 표준 조건에 따라 수행된다.

0.01-1.0중량 퍼센트의 수준에서 프로필렌/알파-올레핀 혼합물 또는 프로필렌과의 본 발명의 중합화시킬 수 있는 항산화 단량체의 공중합화는 자동-산화에 내성인 열가소성 프로필렌 중합체를 제조하고 그결과 통상적인 폴리프로필렌 형 열가소성 물질에 비유되는 덜 저항적인 조건하에서 가공될 수 있다.

본 발명의 중합화시킬 수 있는 항산화제는 그결과 알파올레핀 또는 알파올레핀의 혼합물로 공중합화될 수 있고 항산화성을 중합체에 부여하는데에 기여한다.

본 발명의 이점들중 하나는 물리적으로 중합성 조성물로 배합되고 중합체 매트릭스를 통해 이동하는 경향을 가진 항산화제와 달리, 본 발명의 중합화시킬 수 있는 항산화제는 중합체 매트릭스에 화학적으로 결합되기 때문에 이러한 이동을 거치지 않는다.

폴리올레핀 중축으로 0.1 내지 2.0중량 퍼센트 중합화시킬 수 있는 항산화 단량체의 혼합은 분리, 이송 및 저장시 산화 안정성을 만든다.

0.5 내지 20중량 퍼센트 중합화시킬 수 있는 항산화 단량체의 폴리올레핀 중축으로의 혼합은 폴리올레핀의 고온공정에 산화 안정성을 제공할 것이다.

공중합화된 항산화제의 이러한 높은 수준에서, 폴리올레핀은 또한 폴리올레핀 및/또는 항산화성을 가지지 않는 중합체로 배합시키는 것에 유용할 것이다.

본 발명의 중합화시킬 수 있는 항산화제의 제조 및 다양한 단량체와의 상호 중합화에서 사용시, 본 발명의 기본적인 개념이 기술되었지만, 다음 실시예는 본 발명의 예이지만, 여기에 국한되지는 않는다.

[실시예 1]

본 실시예는 비스페놀 N(BPN)인 생성물을 만들기 위해 2.6-디-t-부틸페놀과 2-노르보르넨-5-카르복스 알데히드의 축합 생성물의 제법 및 특징을 예시한다.

[비스페놀 N의 합성]

본 반응은 기계적인 휘젖게, 가산 깔때기, 냉각기 및 가열 맨틀을 장치한 500㎖ 가지 세개 달린 플라스크 내에서 수행된다.

플라스크는 0.08몰의 용해된 KOH 5.2그램을 함유하는 100㎖ 시료 메탄올로 채워져 있다.

41.2그램(0.2몰)의 2,6-디-3차-부틸페놀을 넣는다.

혼합물은 질소하에 놓이고, 천천히 데워지고, 페놀이 용해될 때까지 휘저었다.

20㎖ 메탄올내 9.8그램(0.08몰)의 5-노르보르넨-2-카르복스알데히드(이성체 혼합물) 용액이 휘저으면서 적하시키면서 첨가된다.

반응 혼합물은 16시간동안 환류 온도에서 가열되고, 후에 실온에서 냉각된다.

침전물이 형성되고, 이것은 여과에 의해 모아지고 순수 메탄올로 세척된다.

생성물은 203 내지 205℃의 녹는점을 가진 백색 분말이다.

이론 수득량의 48퍼센트인 20.0그램의 수득량이 얻어진다.

[비스페놀 N의 특성]

비스페놀 N은 204 내지 205℃, 녹는점을 가진 무색 결정 고체이다.

비스페놀 N의 IR스펙트럼은 다음 흡수도를 나타낸다 :

[표 1]

진 동 수 (cm-1)	상 대 부 유	지 정
3660	중 - 강	페놀 O - H
3070	약	올레핀/방향족 CH
2980	강	지방족 C - H
1560	약	C = C

질량 스펙트럼 피이크(고체 탐침, 70eV)가 하기에 제시된다 :

[표 2]

질 량	진 동 수	지 정
516	25%	분자이온
423	100%	노르보르네닐라디칼의 손실
297	10%	하나의 페놀기의 손실
219	11%	트로펠륨-형 이온
93	24%	노르보르네닐 이온
57	98%	t - 부틸 이온

비스페놀 N의 양성자 및 C NMR스펙트라는 지정된 구조와 일치한다.

NMR 데이타는 BPN이 엑소 및 엔도 이성체의 혼합물이라는 것을 가리킨다.

이것은 액체 크로마토그래피 분석에 의해 보충된다.

원소분석 :

$C_{36}H_{52}O_2$의 이론치 : C, 83.65 : H, 10.16 : O, 6.19

실측치 : C, 83.85 : H, 10.16 : O, 5.99 (상이함)

[실시예 2]

본 실시예는 비스페놀 N과 에틸렌 및 프로필렌의 상호중합화를 나타낸다.

대표적인 중합화에서, 8.61g 톨루엔내에 4.09g 재결정 비스페놀 N의 2.0㎖용액이 900㎖ 헥산내에서 3.8mmole 에틸 알루미늄 세스키클로라이드, 0.4mmole 바나딜 클로라이드, 0.3mmole 피리딘 및 0.05mmole 부틸 펄클로로비닐-아세테이트를 함유하는 수더랜드 회분식 반응기에 첨가되고 에틸렌 및 프로필렌으로 공중합화된다.

반응기 온도는 38℃이고 반응기 상에 총압력은 0.3MPa이다.

반응기 압력은 60퍼센트 에틸렌 및 40퍼센트 프로필렌 혼합물을 첨가함에 의해 작동시 유지된다.

20분후, 상기 반응은 1.0㎖ 이소프로필 알콜로 촉매의 효과를 약하게 함에 의해 멈추어지고 제조된 중합체(19.0그램)가 반응 혼합물에 이소프로필 알콜을 첨가시킴에 의해 침전된다.

실시예 2에서 제조된 중합체는 임의의 잔류 단량체를 제거하기 위해서 시클로 헥산 및 아세톤으로 추출되고 나서 IR분광학에 의하여 검사된다.

비스페놀 N의 존재는 3610cm^{-1}에서 히드록실 흡수띠에 의해 나타난다.

[실시예 3]

본 실시예는 에틸렌, 프로필렌 및 에틸리덴 노르보르넨의 상호중합화에 사용되는 일반 절차를 사용한다.

팝 병은 150㎖ 헥산, 0.8mmole 에틸 알루미늄 세스키클로라이드, 0.065mm ole 바나딜 클로라이드, 0.02mmole 부틸 펄클로로 비닐-아세테이트, 0.3g 에틸렌 노르보르넨 및 0.05mmole 피리딘으로 채워져 있다.

반응 압력은 60% 에틸렌 및 40% 프로필렌의 혼합물을 가함에 의해 0.31MPa 유지된다.

반응은 실온에서 수행되고 이소프로필 알콜의 가산에 의해 20분후 멈춘다.

다음 실시예는 비스페놀 N과 에틸렌, 프로필렌 및 에틸리덴 노르보르넨의 상호-중합화를 나타낸다.

[실시예 4 내지 8]

중합화가 톨루엔 내에서 30% 용액으로서 다양한 양의 비스페놀 N을 가산함에 따라 실시예 3에 기술된 바와 같이 수행된다.

총 반응 혼합물의 중량은 작동후 결정되고, 상기 용액은 고압 액체 크로마토그래피에 의해 잔류 비스페놀 N에 대해 분석되었다.

상기 결과는 표 3에 나타난다.

크로마토그래프 분석 과정중에, 비스페놀 N 단량체의 표준용액이 비스페놀 N의 두가지 단량체에 관계된 두개의 피이크를 나타낸다.

출발 물질내에 이들 두개의 피이크의 비는 1.05 내지 1.09이다.

중합화후 잔류 비스페놀 N의 비가 높으면 높을수록 두가지 이성체가 다른 속도로 중합화된다는 것을 나타낸다.

[표 3]

중합화후 잔류 비스페놀 N

실시예	중합체	가해진 잔류물		중합체내 결합된 중량%	잔류 단량체 이성체 비
	g	mg	ppm		
4	2.70	0	0	0	--
5	2.41	20	10	0.78	1.49
6	2.46	40	20	1.54	1.61
7	2.35	80	55	3.22	1.52
8	2.74	160	100	5.43	1.46

표 3의 데이타는 중합체 수득량 및 촉매 운임은 중합화 매개물내에 비스페놀 N의 수준을 증가시킴에 의해 반대로 영향받지 않는다.

각각의 실시예 5-7에서, 비스페놀 N의 백분율 전환은 대략 90-95이고, 공중합화된 백분율이 농도에 독립적이라는 것에서 에틸리덴 노르보르넨에 유사하다.

[실시예 9A]

본 실시예는 비스페놀 N, 알파, 알파-비스(2,6-디메틸페놀)-5-메틸렌-2-노르보르넨과 유사한 화합물의 합성에 사용된다.

본 반응은 냉각기, 기계 휘젖게 및 러버 격벽을 장치한 200㎖ 세개의 가지달린 둥근 플라스크내에서 수행된다.

플라스크는 50㎖ 시료 메탄올, 5.2그램(0.08몰) KOH 펠렛 및 24.4그램(0.2몰) 2,6-디메틸페놀로 채워진다.

질소 대기는 격벽을 통해 질소를 허가함에의해 이루어지고 광물성 오일을 함유하는 버블러를 경유하여 냉각기를 통해 놓인다.

5-노르보르넨-2-카르복스 알데히드(9.8그램, 0.08몰)가 격벽을 통해 주수기를 경유하여 첨가된다.

반응 혼합물은 16시간동안 휘저으면서 환류온도에서 가열된다.

냉각시, 생성물은 용액내에 있다.

용액은 4몰의 HCl로 pH5-7까지 중화된다.

혼합물은 100㎖ 디클로로메탄으로 희석된다.

이것은 순수한물 30㎖로 분리 깔때기내에서 세차례 세척된다.

용액은 황산마그네슘으로 건조된다.

건조제를 제거하기 위해 여과시킨후, 용액은 27.5g의 고체 잔류물을 제공하기 위해 증류된다.

이것은 59% 수득량을 나타내는 16.5g 생성물 수득량까지 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 1/1 헥산/디클로로메탄)에 의해 정제된다.

톨루엔으로부터의 재결정은 176° 내지 178℃의 녹는점을 가진 무색결정을 제공했다.

상기 생성물은 t-부틸기 대신에 페놀 고리상 치환된 메틸기를 가진 비스페놀 N 유사화합물이다.

[실시예 9B]

EPDM과 알파, 알파-비스(2,6-디메틸페놀)-5-메틸렌-2-노르보르넨 수더랜드 회분식 반응기가 모든 미량의 산소를 제거하기 위해 질소 및 프로필렌으로 닦아낸 900㎖ 건조 헥산으로 채워지고 프로필렌으로 0.17MPa로 압력을 가한다.

60% 에틸렌/40% 프로필렌 혼합물의 가산량은 0.31MPa 총반응기 압력을 이루기위해 첨가된다.

4.8mmole 에틸 알루미늄 세스키클로라이드, 0.3mmole 피리딘, 0.16mmole 부틸 펄클로로비닐 아세테이트, 톨루엔에 용액으로 가해진 비스페놀 N의 0.192g 디메틸 유사화합물 및 0.05mmole 바나딜 트리클로라이드가 상기 반응기에 첨가된다.

반응온도는 40℃이고 반응 압력은 60% 에틸렌 공급물의 연속적인 가산에 의해 작동시 0.31MPa로 유지된다.

작동은 이소프로판올 1.0㎖의 가산에 의해 20분후 종결된다.

중합체는 이소프로판올에서 응고되고 진공 오븐에서 건조된다.

총 5.8g의 중합체가 제조된다.

적외선 분석에 의해 결정되는 바와 같이, 중합체는 65.1중량% 에틸렌 및 0.79중량% 알파, 알파-비스(2,6-디메틸페놀)-5-메틸렌-2-노르보르넨을 함유한다.

[실시예 10]

티타늄 촉매에 의한 비스페놀 N과의 프로필렌 중합화.

수더랜드 회분석 반응기는 500㎖ 건조 헥산으로 채워지고, 미량의 산소 전부를 제거하기 위해 질소, 그리고나서 프로필렌으로 닦아낸다.

헥산내에 디에틸알루미늄 클로라이드, 5.4mmole이 반응기에 첨가되고 온도가 60℃까지 증가했다.

반응기는 그리고나서 헥산내에 0.18g의 비스페놀 N 및 2.7mmole의 티타늄 트리클로라이드 촉매로 채워진다.

반응기 압력은 프로필렌으로 0.31MPa까지 직접 증가하고 프로필렌 연속 공급에 의해 유지된다.

1시간후, 반응은 메탄올 10㎖를 첨가함에 의해 종결된다.

결정 폴리프로필렌 24g은 헥산 슬러리가 400㎖ 물로 두번 추출된후 여과에 의해 회수된다.

오븐-건조된 폴리프로필렌상에 적외선 분석은 0.3중량% 비스페놀 N의 혼합을 나타낸다.

[실시예 11A-E]

다음 실시예는 비스페놀 N과 에틸렌 및 프로필렌과의 상호-중합화를 나타낸다.

중합체는 에틸리덴 노르보르넨이 거의 사용되지 않는다는 것을 제외하고 실시예 3에서와 같이 제조된다.

어떠한 잔류 비스페놀 N도 중합화 반응의 완료후 용액내에서 관찰되지 않는다.

중합체는 진공하에 실온에서 건조시키면서 이소프로판올로 응고시킴에 의해 회수되고 3610㎝의 적외선 흡수띠를 기준으로 분석 방법에 대한 지표로서 사용했다.

결과는 표 4에 나타난다 :

[표 4]

실시예	중합체 그램	첨가된 mg	중합체내에 결합된 중량 %
11A	4.29	0	0
11B	4.55	2.4	0.05
11C	4.18	6	0.14
11D	3.75	12	0.32
11E	4.05	24	0.59

[실시예 12 및 13]

다음 실시예는 용매로써 톨루엔 및 에틸리덴 노르보르넨내에서 에틸렌, 프로필렌 및 비스페놀 N의 중합화를 비교한다.

[실시예 12A-E]

중합체는 0.2mmole 바나딜 클로라이드 및 0.1mmole 부틸 펄크로로비닐 아세테이트가 사용되는 것을 제외하고 실시예 2의 절차에 따라 제조된다.

비스페놀 N이 25㎖ 톨루엔 내의 0.6g 비스페놀 N 용액으로 첨가되었다.

결과는 표 5에 나타난다 :

[표 5]

톨루엔 용액내의 비스페놀 N

실 시 예	첨가된 비스페놀 N mg	중합체 수득량 그 램
12A	12	15.4
12B	24	14.6
12C	48	16.2
12D	0	16.2
12E	0	15.4

비스페놀 N이 실온에서 고체이기 때문에, 불활성 용매내에 용액으로서 중합화 반응기에 첨가하는 것이 편리하다.

설령 톨루엔이 비스페놀 N에 대한 우수한 용매일지라도, 다른 용매가 사용될 수 있다.

일반적으로, 촉매를 중독시킬 극성기를 함유하지 않는 어떠한 용매도 사용될 수 있다.

비스페놀 N을 EPDM 반응기에 주입시키는 것에 특히 유용한 용매는, 공-단량체로서 이미 첨가되기 때문에, 에틸리덴 노르보르넨이다.

[실시예 13A-E]

중합체는 비스페놀 N이 25㎖ 에틸리덴 노르보르넨내에 1g 비스페놀 N 용액으로서 첨가되는 것을 제외하고 실시예 2 절차에 따라 제조된다.

에틸리덴 노르보르넨 총량이 1.0그램이 되도록 가산적인 에틸리덴 노르보르넨이 첨가되었다.

결과는 표 6에 나타난다 :

[표 6]

에틸리덴 노르보르넨 용액내 비스페놀 N

실 시 예	첨가된 비스페놀 N mg	중합체 수득량 그 램
13A	12	8.7
13B	24	10.6
13C	48	12.7
13D	0	13.1
13E	0	13.6

[실시예 14]

바나듐 촉매로 제조된 비스페놀 N과의 폴리에틸렌 공중합체 수더랜드 반응기는 900㎖ 건조헥산 및 0.16g 비스페놀 N으로 채워지고 나서, 미량의 산소로 여러차례 깨끗하게 하고 에틸렌으로 0.28MPa까지 가압된다.

수소(0.03MPa)가 분자량을 조절하기 위해 첨가된다.

반응기는 40℃까지 가열되고 연이어 첨가된 촉매성분은 다음과 같다 :

4.8mmole 에틸 알루미늄 세스키클로라이드, 0.12mmole 부틸 펄클로로 비닐아세테이트 및 0.02mmole 바나딜 트리클로라이드, 에틸렌은 0.31MPa로 반응기 압력을 유지하기 위해 반응내내 연속적으로 첨가된다.

20분후, 1.0㎖ 이소프로판올이 반응을 정지시키기 위해 첨가된다.

제조된 중합체(7.6g)이 회수되고 나서 트리클로로벤젠에서 두번 용해되고 가려진 페놀기의 존재에 대해 적외선 분광기에 의해 분석되기 전에 재침전된다.

적외선 분석은 폴리에틸렌이 0.64중량% 비스페놀 N을 함유한다는 것을 나타낸다.

[실시예 15]

티타늄 촉매로 제조된 항산화제 결합된 폴리에틸렌.

[실시예 15A (폴리에틸렌)]

폴리에틸렌은 티타늄 촉매를 사용해서 또한 제조될 수 있다.

수더랜드 반응기는 900㎖ 건조헥산으로 채워지고 미량의 산소를 제거하기 위해 여러차례 닦아내고 에틸렌으로 0.31MPa까지 가압된다.

반응기는 40℃까지 가열되고 6.0mmole 디에틸 알루미늄 클로라이드 및 1.8mmole 베타-티타늄 트리클로라이드가 첨가된다.

에틸렌은 반응내내 0.31MPa로 반응 압력을 유지하기 위해 연속적으로 첨가된다.

20분후, 1.0㎖ 이소프로판올이 반응을 정지시키기 위해 첨가된다.

제조된 중합체(17g)는 잔류 용매를 제거하기 위해 오븐 건조된다.

[실시예 15B (비스페놀 N으로 실시)]

폴리에틸렌은 0.096g 비스페놀 N이 또한 첨가되는 것을 제외하고 실시예 15A에서와 동일한 방법에 의해 제조된다.

제조된 중합체(9.3g)은 가려진 페놀기의 존재에 대해 적외선 분광기에 의해 분석되기 전에 회수되고 재침전된다.

적외선 분석은 폴리에틸렌이 0.33중량% 비스페놀 N을 함유하는 것을 나타낸다.

[실시예 16-21]

BPN을 함유하는 중합체의 오븐 숙성 연구

다음 실시예는 비스페놀 N을 함유하는 EPM 공중합체의 오븐숙성을 나타낸다.

혼합되거나 공중합화된 BPN을 함유하는 EPM 및 EPDM 샘플이 제조되고 강제 공기 오븐내에서 100℃로 오븐 숙성에 대한 내성을 시험한다.

시바-게이지에 의해 제조된 상업적 항산화제, 혼합된 이르가녹스 1076을 함유하는 샘플 및 항산화제가 없는 샘플이 제어제로서 사용된다.

EPM샘플이 RSV에 의해 검사된다.

EPDM샘플은 겔 형성을 측정함에 의해 검사된다.

오븐숙성 연구 결과는 표 7 및 8에 나열된다.

[제어 실시예 16A]

수더랜드 회분식 반응기는 조심스럽게 질소로 닦아내고 900㎖ 건조헥산으로 채운다.

반응기는 질소 및 프로필렌으로 다시 닦아내고 60% 에틸렌 및 40% 프로필렌의 기체 혼합물로 40℃에서 0.31MPa로 가압한다.

에틸 알루미늄 세스키클로라이드(4.8mmole), 피리딘(0.3mmole), 부틸 펄클로로비닐아세테이트(0.2mmole) 및 바나딜 클로라이드(0.1mmole)가 반응기에 첨가된다.

반응은 1.0㎖ 이소프로판올을 첨가함에 의해 20분후 끝난다.

생성물은 RSV 1.9 및 에틸렌 함량 57mole%를 가지는 에틸렌/프로필렌 공중합체이다.

[제어 실시예 16B]

제어 실시예 16A의 중합체는 헥산내에서 용해된다.

비스페놀 N(0.35phr)이 용액에 첨가된다.

러버는 아세톤내에서 응고됨에 의해 회수된다.

[제어 실시예 16C]

제어 실시예 16A 중합체는 헥산내에서 용해된다.

비스페놀 N(0.35phr)이 용액에 첨가된다.

러버는 헥산증발에 의해 회수된다.

[제어 실시예 16D]

제어 실시예 16A 중합체는 헥산내에 용해된다.

이르가녹스 1076(0.35phr)이 용액에 첨가된다.

러버는 헥산의 증발에 의해 회수된다.

[제어 실시예 17A]

본 중합체는 실시예 16A에서와 동일한 방법으로 제조되지만 1.0g 에틸리덴 노르보르넨이 또한 반응기에 첨가된다.

생성물은 RSV 2.1, 에틸렌/프로필렌 몰비 65:35 및 에틸리덴 노르보르넨 함량 4.6중량%를 가진 에틸렌/프로필렌/에틸리덴 노르보르넨 삼원중합체이다.

[제어 실시예 17B]

제어 실시예 17A 중합체는 헥산에 용해된다.

비스페놀 N(0.2phr)이 용액에 첨가된다.

러버는 헥산 증발에 의해 회수된다.

[제어 실시예 17D]

제어 실시예 17A의 중합체는 헥산내에 용해된다.

이르가녹스 1076(0.2phr)이 용액에 첨가된다.

러버는 헥산증발에 의해 회수된다.

[실시예 18 및 19]

본 중합체는 실시예 16에서와 동일한 방법으로 제조되지만 비스페놀 N은 25㎖ 톨루엔 내에서 0.6g 비스페놀 N 용액으로서 중합화시 첨가된다.

다른 양의 용액이 실시예 18에서 0.2중량% 비스페놀 N 및 실시예 19에서 0.35중량% 비스페놀 N을 제조하기 위해 첨가된다.

생성물들은 제어 실시예 16A-D의 성질을 따라 표 7내에 성질이 나열되는 에틸/프로필렌/비스페놀 N 삼원중합체이다.

오븐숙성 이전에, 이들 샘플은 헥산에 용해되고 아세톤으로 응고된다.

[실시예 20 및 21]

본 중합체는 실시예 17에서와 동일한 방법으로 제조되지만, 비스페놀 N이 에틸리덴 노르보르넨내에 비스페놀 N 용액으로서 첨가된다.

다른 양의 용액이 실시예 20의 0.1중량% 비스페놀 N 및 실시예 21의 0.2중량% 비스페놀 N을 제조하기 위해 첨가된다.

충분한 부가 에틸리덴 노르보르넨이 각각 첨가된 에틸리덴 노르보르넨 총량이 1.0g이 되도록 첨가된다.

생성물은 제어 실시예 17A-D의 성질을 따라 표 8에 나열된 에틸렌/프로필렌/에틸리덴 노르보르넨/비스페놀 N 삼원중합체이다.

오븐숙성 이전에, 이들 시험품들은 헥산에 용해되고 아세톤으로 응고된다.

표 7 및 8에서 결과는 그의 공중합화된 형에서 중합화시킬 수 있는 항산화 비스페놀 N이 추출에 대한 저항 또는 이동을 가지는 가해지는 이점(co-BPN 중합체 vs A 및 B제어)을 가지고, 100℃에서 10주후 혼합된 항산화제(co-BPN 중합체 vs C 및 D제어)와 마찬가지로 수행된다.

A 및 B 제어의 비교는 아세톤 응고가 결합되지 않은 항산화제를 제거한다는 것을 나타낸다.

공중합화된 BPN은 아세톤 응고에 의해 제거되지 않는다.

[표 7]

E/P/BPN 삼원중합체의 오븐숙성 연구

실시예	16A	16B	18	19	16C	16D
% BPN	0	0.35	0.2	0.35	0.35	0
% 아르가녹스 1076	0	0	0	0	0	0.35
혼합방법	-	혼합됨	공중합됨	공중합됨	혼합됨	혼합됨
회 수	증발	아세톤 응축됨	아세톤 응축됨	아세톤 응축됨	증발	증발
RSV*						
초기	1.9	1.9	2.1	2.0	1.9	1.9
2주	0.8	0.9	2.0	1.8	1.9	1.9
4주	0.1	0.2	2.1	2.5	1.6	1.3
6주	-	-	2.1	2.3	1.8	1.9
8주	-	-	2.1	2.4	1.7	2.2
10주	-	-	1.9	2.5	1.8	2.0

* RSV는 데칼린의 0.1(w/v)% 용액상에서 135℃로 측정된 감소된 용액 점성도이다.

[표 8]

E/P/EN/BPN 삼원중합체의 오른속성 연구

실 사 예	17A	17B	20	21	17C	17D
RSV	2.3	2.3	2.1	2.6	2.3	2.1
중량% EN	4.6	4.6	4.6	4.0	4.6	3.9
% BPN	0	0.2	0.1	0.2	0.2	0
%이르가녹스 1076	0	0	0	0	0	0.2
혼합방법	--	혼합된 아세톤 용고됨	공중합된 용고됨 아세톤	공중합된 용고됨	혼합됨	혼합됨
회 수	증발	용고됨	아세톤	용고됨	증발	증발
% 겔						
시작	0.5	0.5	2.3	0	0.5	0
2주	83.0	73.0	0	1.4	0	0
4주	--	--	0	0	0	0
6주	--	--	1.7	0	1.7	0
8주	--	--	3.4	4.3	3.5	3.4
10주	--	--	4.9	6.7	3.5	3.4

* %겔은 1(w/v)% 용액상에서 실온에서 측정되는 톨루엔 내에서 용해되지 않는 %이다.

[실시예 22-23]

비스페놀 N 혼합중에 반응 변수의 효과 비스페놀 N이 촉매중독으로 작용하는 것처럼 나타나지 않는다.

EPDM 처방에서 공중합화된 0.78-5.4중량%의 비스페놀 N이 제조된 중합체의 양에 거의 영향을 미치지 않는 이전의 실시예 4-8로부터 알려질 수 있다.

그러나, 이들 실시예 모두는 유사한 조건하에 제조되고, 그래서 실험은 또한 동일한 결론이 다른 수준의 조촉매 및/또는 다른 단량체 농도하에 생길 수 있는지를 알기 위해서 수행된다.

[실시예 22A-D]

중합체는 다른 수준의 조촉매, 부틸 펄클로로비닐 아세테이트(PCVAE)가 사용된다는 것을 제외하고 실시예 16 및 17에서와 동일한 방법으로 제조된다.

더 많은 양의 비스페놀 N이 두가지 다른 수준으로 또한 사용된다.

결과는 표 9에 나타난다.

[표 9]

중합화시 조촉매 수준의 영향

비스페놀 N

실시예	PCVAE mmole	중합체 수득량 그램	마일리지 g/mmole	첨가된 mg	중합체내 에결합된 중량 %	RSV
22A	0.2	21.3	213	160	0.44	2.20
22B	0.4	33.1	331	160	0.27	2.02
22C	0.2	18.0	180	320	0.97	2.00
22D	0.4	28.4	284	320	0.64	1.99

비스페놀 N의 더 높은 수준의 촉매 마일리지에서 약간의 감소가 있는 것으로 나타난다.

마일리지에서의 이러한 약간의 감소는 조촉매의 농도를 증가시킴에 의해 극복될 수 있다.

[실시예 23A-D]

0.6mmole 부틸-펄클로로비닐아세테이트 조촉매가 사용되고 반응기 조촉매가 80% 에틸렌 및 20% 프로필렌으로 구성되는 것을 제외하고 실시예 18-19에서와 같은 방법으로 제조된다.

수소는 또한 분자량을 조절하기 위해 통상적인 수준으로 공급물에 첨가된다.

[표 10]

80% 에틸렌 공급물과의 비스페놀 N 중합화

실시예	수소	중합체 수득량 그램	마일리지 g/mmole	비스페놀 N 첨가된 mg	중합체내에 결합된중량 %
23A	0.03	58.6	586	320	0.36
23B	0.06	66.3	663	320	0.40
23C	0.03	66.2	662	160	0.23
23D	0.06	64.3	643	160	0.28

수소의 효과는 비스페놀 N의 양에 관계없이 관련된 촉매시스템에 대해 전형적으로 나타난다.

또한 감소된 용액점성도 또는 겔침투 크로마토그래피에 의해 측정되는 바와 같이 중합체 화학적 특징에 거의 영향이 없다.

[표 11]

중합체 분자량 분포

실시예	RSV	Mn	Mw	Mw/Mn
23A	1.76	4.36×10^4	1.01×10^5	2.31
23B	1.38	3.95×10^4	0.83×10^5	2.35
23C	1.79	5.11×10^4	1.20×10^5	2.35
23D	1.42	3.87×10^4	0.81×10^5	2.09

[실시예 24]

[비스페놀 N과의 연속 중합화]

원하는 성분의 가산을 위한 오프닝을 가지고 장치된 스테인레스 스티일 탑, 중합화 액체의 제거를 위한 딥 튜브, 혼합시키는 교반기 블레이드 및 냉각시키기 위한 내부코일을 가진 4ℓ 유리 반응기내에서 수행된다.

연속 중합화가 냉각 코일을 통과하는 냉각수의 회전속도에 의해 유지되는 온도조절 및 촉매 가산속도에 의해 조절된 압력에 따라 온도 33℃ 및 압력 0.33MPa하에서 수행된다.

헥산, 단량체 및 다른 성분들이 중합체 액체가 반응기 내의 일정한 액체 수준을 유지하기 위해 연속적인 속도로 제거되는 동안 반응기에 연속적으로 제거되는 동안 반응기에 연속적으로 첨가된다.

반응물의 공급물 속도는 4.72ℓ/시인 헥산, 3.20 표준ℓ/분인 프로필렌, 1.90 표준ℓ/분인 에틸렌, 17㏄/분인 수소(V.S.내의 3.5몰%) 및 1.12㏄/분(0.50mM/ℓ)인 암모니아를 포함한다.

헥산내의 에틸알루미늄 세스키클로라이드, 바나듐 옥시트리클로라이드 및 부틸 펄클로로토네이트가 각각

10.0, 0.50 및 0.60mM/시의 공급속도로 갈라진 흐름으로 첨가된다.

에틸리덴 노르보르넨은 헥산에서 희석된 11.2g/시 공급물 속도로 첨가된다.

BPN 공급물 속도는 작동 A에서는 0, 작동 B에서는 3.2g/시, 작동 C에서는 6.1g/시이다.

BPN은 EN용액에서 용해되어 첨가되었다.

연속적인 벤트 스트림(450cc/분)이 온라인 G.C에 대한 시험품을 제공하기 위해 반응기내에서 불활성 기체의 빌드-업을 방지하기 위해 반응기 기체 공간으로부터 제거된다.

반응기로부터의 중합화 용액의 방출은 연속적으로 불활성화되고 두번째 교반된 용기에서 물로 세척된다.

상기 중합화 절차로부터 유래하는 중합체 생성 속도는 200g/시이다.

중합체는 스트리임 스트립핑에 의해 중합화 용액으로부터 회수되고 결과 중합체는 40시간동안 50-60℃에서 뜨거운 공기 오븐에서 건조된다.

이르가녹스 1076형 항산화제가 작동 A중에 스트리임 스트립핑전에 세척된 반응기 용액에 첨가되었다.

어떠한 이르가녹스 1076도 작동 B 및 C에 첨가되지 않았다.

결과는 표 12에 나타난다.

[표 12]

BPN과의 연속 중합화

	A	B	C
BPN g/hr., 공급률	0	3.2	6.1
EN g/hr., 공급률	11.2	11.2	11.2
중합체 분석			
ML 1+4 125℃	79	82	81
RSV	2.75	2.75	2.73
몰 % C_3	65.5	68.4	69.3
EN, C=C/1000C	5.36	5.09	5.16
BPN, 중량 %	0	1.96	2.65

[실시예 25]

알파-(2,6-디-3-부틸-페놀)-5-메틸렌-2-노르보르넨과 EPDM의 중합화.

실시예 9B에 기술된 동일한 일반적인 절차를 사용해서, 알파-(2,6-디-3차-부틸페놀)-5-메틸렌-2-노르보르넨은 에틸렌 및 프로필렌으로 공중합화된다.

중합체는 중합화할 수 있는 항산화제 약 0.84중량%를 함유할 수 있다.

본 발명의 영역에서 벗어남없이 절차, 공식 및 이용의 세부사항이 다양하게 변화될 수 있다.

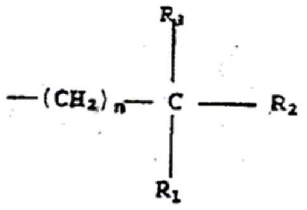
(57) 청구의 범위

청구항 1

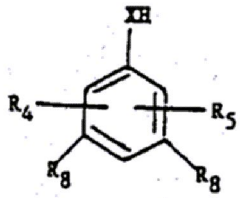
하기 일반식(I)을 갖는 것을 특징으로 하는 화합물.

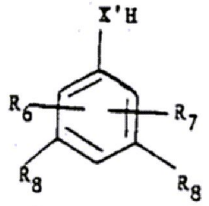


(I)



(상기 일반식(Ⅰ)에서, A= 또는 A=-(R_1R_2)이며, 여기에서 n=0-3이고; R_1 및 R_2는 각각 항산화성을 부여하고 하기 일반식을 갖는 입체적으로 가려진 치환체이며; R_3는 수소원자 또는 저급 알킬기이다;





R_1= 및 R_2=R_1 또는

(상기 각각의 일반식에서, X 및 X'는 2가 산소원자이며; 및 R_4, R_5, R_6 및 R_7은 각각 독립적으로 1-8개의 탄소원자를 함유하는 알킬기거나 이외에 추가로 R_4 및 R_6은 수소일 수도 있고; R_8은 수소, 메틸, 에틸 또는 그것의 혼합물이다)).

청구항 2

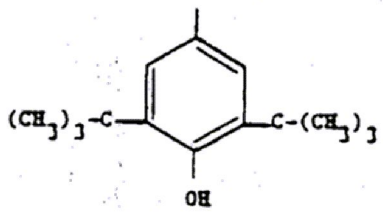
제1항에 있어서, R_4, R_5, R_6 및 R_7이 메틸, 이소프로필 또는 t-부틸기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, X 및 X'는 각각 산소인 것을 특징으로 하는 화합물.

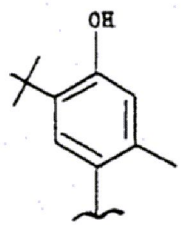
청구항 4

제1항에 있어서, R_1 및 R_2는 각각 하기 일반식을 가진 기인 것을 특징으로 하는 화합물.



청구항 5

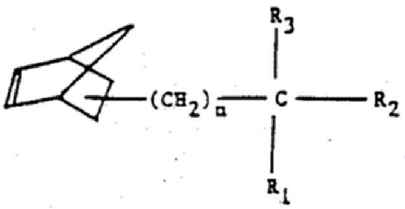
제1항에 있어서, R_3는 수소이고, R_1 및 R_2가 하기 일반식을 가지고 페놀기에 대해 오르토 또는 파라 위치에서 노르보르넨 골격에 연결되는 것을 특징으로 하는 화합물.



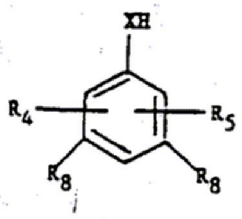
청구항 6

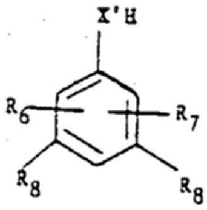
저급 알카놀 용매내에서 이치환된 페놀과 2-노르보르넨 카르복시 화합물사이의 베이스 촉매된 반응에 의

해 제조되는 것을 특징으로 하는 하기 일반식 화합물의 제조방법.



(상기 일반식에서, R_1 및 R_2는 각각 항산화성을 부가하고 입체적으로 가려진 치환체이며, 하기 일반식을 가진다;





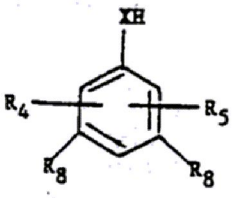
R_1= 및 R_2=R_1 또는)

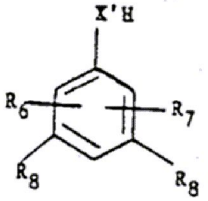
청구항 7

저급 알카놀 용매내에서 이치환된 페놀과 베타, 감마 불포화 노르보르넨 사이의 베이스 촉매된 반응에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 하기 일반식(III) 화합물의 제조방법.



(상기 일반식에서, R_1 및 R_2는 각각 항산화성을 부가하고 입체적으로 가려진 치환체이며, 하기 일반식을 가진다;





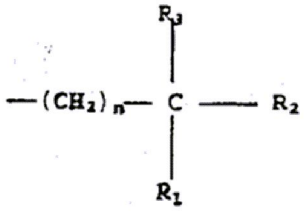
R_1= 및 R_2=R_1 또는)

청구항 8

지에글러 촉매 및 페놀성 항산화제의 존재하에서 알파-올레핀의 중합 또는 그것의 상호중합 및/또는 디엔과의 중합에 의하고, 페놀성 항산화제는 하기 일반식(Ⅰ)을 갖는 입체적으로 가려진 페놀이며, 항산화성 단량체는 0.001-20중량% 범위의 양으로 폴리올레핀에 결합되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법;

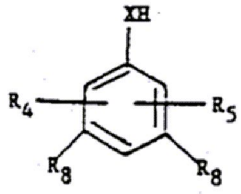


(Ⅰ)

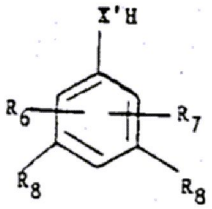


(상기 일반식(Ⅰ)에서, A= 또는 A=-(R_1R_2)이며, 여기서, n=0-3이며, R_1은

하기의 일반식을 갖는 입체적으로 가려진 치환체이고;



R_2는 R_1 또는 하기 일반식에서 정의된 기 또는 수소원자이고; R_3는 수소이거나 저급 알킬이다;



(상기 각각의 일반식에서, X 및 X'는 2가 산소원자이고; R_4, R_5, R_6 및 R_7은 각각 독립적으로 1-8개의 탄소원자를 함유하는 알킬기이거나, 이외에 추가로 R_4 및 R_6는 수소일 수도 있고, R_8은 수소, 메틸, 에틸 또는 그의 혼합물이다))

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 올레핀이 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 4-메틸-11펜텐, C_3-C_{10} 알파올레핀 및 그것의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 올레핀은 이소프렌 또는 부타디엔기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 올레핀은 에틸렌, 프로필렌 및 적어도 하나의 폴리엔인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 12

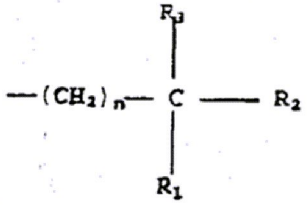
제8항에 있어서, 상기 올레핀은 프로필렌 및 하나이상의 디엔인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 13

하기 일반식(Ⅰ)의 중합화시킬 수 있는 항산화 단량체를 갖는 폴리엔 또는 디엔과 알파-올레핀과의 혼합물, 디엔, 알파-올레핀 혼합물, 알파-올레핀으로 구성된 그룹으로부터 선택된 올레핀의 지에글러 중합에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 폴리올레핀.

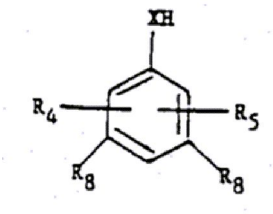


(Ⅰ)

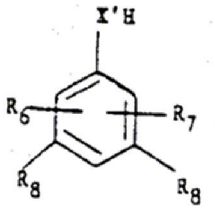


(상기 일반식(Ⅰ)에서, A= 또는 A=-(R_1R_2)이며, 여기에서 n=0-30이고; R_1은

하기 일반식을 갖는 항산화성을 부가하는 치환체이고;



R_2는 수소원자, 하기 일반식을 갖는 기 또는 R_1에서 정의된 기이고; R_3은 수소 또는 알킬이다;



(상기 각각의 일반식에서, X 및 X'는 2가 산소원자 및 2가 황으로부터 선택되며; R_4, R_5, R_6 및 R_7은 각각 독립적으로 1-8개의 탄소원자를 함유하는 알킬이며, 이외에 추가로 R_4 및 R_6은 수소일 수도 있고; R_8는 수소, 메틸, 에틸 또는 그의 혼합물이다).

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 4-메틸-1-펜텐, C_3-C_{10} 알파 올레핀 및 그의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 올레핀은 이소프렌기 또는 부타디엔기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 올레핀은 에틸렌, 프로필렌 및 적어도 하나의 폴리엔인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 올레핀은 프로필렌 및 하나이상의 디엔인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀.

청구항 18

제13항에 있어서, 상기 항산화 단량체는 0.001-20중량% 범위의 양으로 폴리올레핀에 결합되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀.