(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07D 249/20

(45) 공고일자 1999년03월20일
(11) 등록번호 특0177044
(24) 등록일자 1998년11월16일

(21) 출원번호	특1993-702411	(65) 공개번호	특1993-703274
(22) 출원일자	1993년08월11일	(43) 공개일자	1993년11월29일
(86) 국제출원번호	PCT/US 92/001082	(87) 국제공개번호	WO 92/014718
(86) 국제출원일자	1992년02월11일	(87) 국제공개일자	1992년09월03일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐스타인 서독 덴마크 스페인 프랑스 영국 이태리 룩셈브르크 네델란드 스웨덴 그리스 모나코 국내특허 : 카나다 일본 대한민국 러시아 미국		
(30) 우선권주장	654,156 1991년02월12일 미국(US) 828,290 1992년02월05일 미국(US)		

(73) 특허권자 시바 스페셜티케미칼스 홀딩 인코포레이티드 월터 클리웨인, 한스-피터 위트린
스위스연방 4057 바젤 클라이벡스트라세 141
(72) 발명자 윈터, 롤랜드 에이.이
미합중국 10504 뉴욕 아몬크 뱅크스빌레 로드 23
폰 안, 볼커 하.
미합중국 10541 뉴욕 마호팩 알디9 박스 111 그린필드 로드
스티븐슨, 타일러 에이.
미합중국 07666 뉴저지 티넥 켄우드 플레이스 538
홀트 마크, 에스.
미합중국 10960 뉴욕 웨스트 나이액 웨스트 나이액 로드 581
라비챈드랜, 라마나탄
미합중국 10954 뉴욕 나누엣 켄싱톤 코트 7
(74) 대리인 이태희

심사관 : 이미정

(54) 5-티오-치환 벤조트리아졸 자외선 흡수제 및 안정화된 조성물

요약

벤조 고리의 5-위치에서 티오에테르기에 의해 치환된 2-(2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸 UV 흡수제는 근 가시광선 영역(350 ㎚ 이상)에서 향상된 흡광도를 나타내므로 상기 화합물은 350 ㎚ 이상되는 파장의 화학선에 의해 분해되기 쉬운 중합체계를 보호하는데 특히 효과적이다.

명세서

[발명의 명칭]

5-티오-치환 벤조트리아졸 자외선 흡수제 및 안정화된 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 벤조고리의 5-위치에서 티오에테르 잔기에 의해 치환된 2-(2-히드록시페닐)-2H-벤조트리아졸 화합물 및 상기 화합물을 함유하는 안정화된 조성물에 관한 것이다.

[발명의 배경]

2-(2-히드록시페닐)-2H-벤조트 리아졸은 화학선 노출에 의한 악영향으로 부터 수많은 유기물질을 보호하기 위한 안전화제로서 광범위하게 사용될 수 있는 것으로 밝혀진 시판되는 매우 중요한 자외선 흡수제류를 나타낸다.

이러한 종류의 화합물에 대한 오랜 기간에 걸친 상업적 및 기술적 관심으로 인하여, 이러한 일반적 종류의 화합물을 기술하는 많은 문헌 및 특허가 존재한다. 그러나 이들 참고서적에는 티오에테르 잔기 뿐만 아니라 황을 함유하는 임의의 기에 의한 2H-벤조트리아졸의 치환이 거의 기재되어 있지 않다.

칼러 사진물질을 안정화시키는데 관한 유럽특허 출원 323,853호에는 일반적으로 벤조 고리, 페닐 고리 또는 양쪽 고리 모두에서 알킬티오 또는 아릴티오 잔기를 비롯한 가능한 치환기에 의해 치환될 수 있는 2H-벤조트리아졸 화합물이 기재되어 있다. 5-메틸리오-2-(2-히드록시-3-이차부틸-5-심차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸만이 특히 명명되어 있다. 이 참고서적에는 5-알킬리오 또는 5-아릴티오 치환을 함유하는 화합물이 예시되지 않고 벤조트리아졸이 매우 광범위하게 정의되어 있고 알킬티오 또는 아릴티오 잔기가 벤조고리

의 5-위치에 존재하면 얻어질 수 있는 안정화 특성의 이점이 지적되어 있지 않다.

미합중국 특허 제 3,766,205호에는 5-머캅토-2-(2-히드록시-3,5-디메틸페닐)-2H-벤조트리아졸 및 상기 머캅탄을 에틸 아크릴레이트에 마이켈 부가반응시켜 수득한 에스테르가 기재되어 있다. 본 발명의 화합물은 상기 참고서적의 마이켈 부가반응 생성물과는 구조적으로 상이하다. 종래기술의 마이컬 부가반응 생성물은 열에 처리되면 역으로 마이켈 분해반응되어 아크릴레이트기가 제거된다. 이러한 화합물은 본 발명의 화합물에 비하여 열 안정성이 약하다고 볼 수 있다.

본 발명의 화합물 및 조성물은 종래기술의 화합물과 구별된다. 종래 문헌에는 벤조 고리의 5-위치에서 알킬티오, 아릴티오 또는 아르알킬티오 잔기에 의한 치환이 자외선 흡광도를 현저히 증가시켜 이러한 5-티오 치환을 갖지 않는 벤조트리아졸에 비하여 약 20nm정도 긴 파장까지 최대 흡광도가 이동하게 되는 2H-벤조트리아졸 화합물의 치환이 전혀 기재되어 있지 않다. 최대 흡광도가 장파장으로 적색 이동하는 것과 관련된 흡광도 향상은 코팅, 플라스틱 및 섬유와 같은 장파장 자외선(근 가시광선)에 민감한 물질의 보호능을 향상시킨다.

[발명의 목적]

본 발명의 목적은 종래 기술의 벤조트리아졸에 비하여 장파장에서 향상된 자외선 흡광도를 갖는 5-티오-치환 2H-벤조트리아졸을 제공하는 것이다.

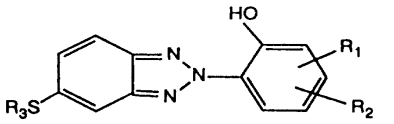
본 발명의 다른 목적은 유효 안정량의 5-티오-치환 2H-벤조트리아졸을 함유하는 안정화된 조성물을 제공하는 것이다.

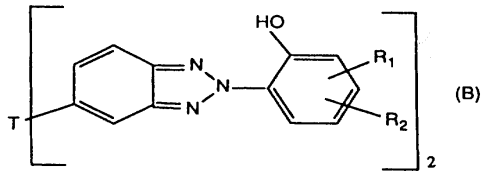
본 발명의 또 다른 목적은 화학결합에 의해 다양한 물질에 포함되어 그 물질에 비이동성을 부여하는 반응성 잔기를 함유하는 5-티오-치환 2H-벤조트리아졸을 제공하는 것이다.

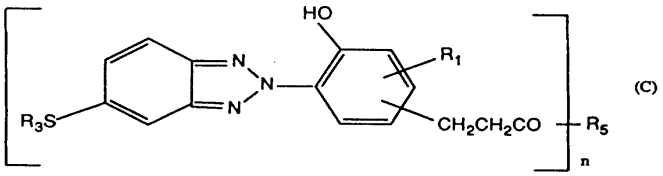
본 발명의 다른 목적은 이러한 5-티오-치환 2H-벤조트리아졸을 제조하기 위한 신규방법을 제공하는 것이다.

[상세한 설명]

본 발명은 하기 일반식 (A), (B) 또는 (C)의 화합물에 관한 것이다.


(A)

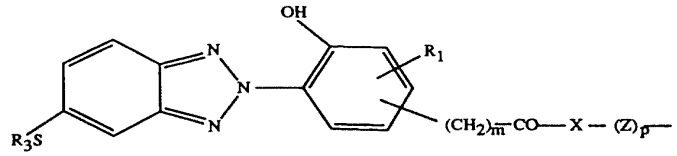

(B)


(C)

상기식에서, R_1은 수소, 1 내지 24개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 2 내지 18개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알켄일, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 페닐알킬이고, R_2는 1 내지 24개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 2 내지 18개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알켄일기, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬, 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 페닐알킬, 히드록시, $-OR_4$이고, 이때 R_4는 1 내지 24개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬이고; 또는 한 개 이상의 -OH, -OCO-R11, $-OR_4$, -NCO 또는 $-NH_2$ 기 또는 이들의 혼합물로 치환된 상기 알킬; 또는 한 개 이상의 -O-, -NH- 또는 $-NR_4$기 또는 이들의 혼합물을 중간에 포함하며 비치환되거나 또는 한 개 이상의 -OH, $-OR_4$ 또는 $-NR_2$- 기 또는 이들의 혼합물에 의해 치환된 상기 알킬 또는 알켄일이거나; 또는

R_2는 $-(CH_2)_m-CO-X-(Z)_P-Y-R_{15}$ 이고,

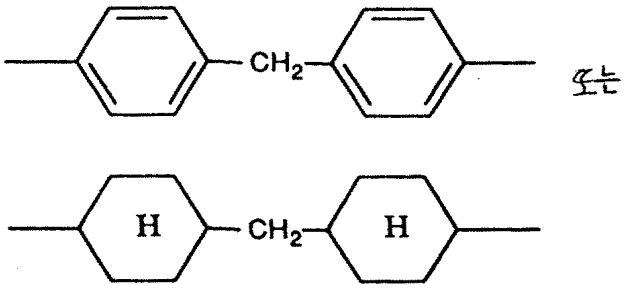
이때, X는 -O- 또는 $-N(R_{16})-$이고, Y는 -O- 또는 $-N(R_{17})-$이며, Z는 C_2-C_{12} 알킬렌, 중간에 한 개 내지 세 개의 질소원자, 산소원자 또는 이들의 혼합물을 포함하는 C_4-C_{12} 알킬렌이거나, 또는 각각 히드록시기에 의해 치환된 C_3-C_{12} 알킬렌, 부틸렌, 부틴일렌, 시클로헥실렌 또는 페닐렌이고, m은 0, 1 또는 2이고, p는 1이거나, 또는 p는 X 및 Y가 각각 $-N(R_{16})-$ 및 $-N(R_{17})-$ 일 때 0이며, R_{15}는 $-CO-C(R_{18})=C(H)R_{19}$ 기이거나, 또는 Y가 $-N(R_{17})-$ 이면, R_{17}과 합쳐져서 -CO-CH=CH-CO- 기를 형성하고, 이때, R_{18}은 수소 또는 메틸이고, 또 R_{19}는 수소, 메틸 또는 $-CO-X-R_{20}$ 이며, 이때, R_{20}은 수소, C_1-C_{12} 알킬 또는 하기 구조식



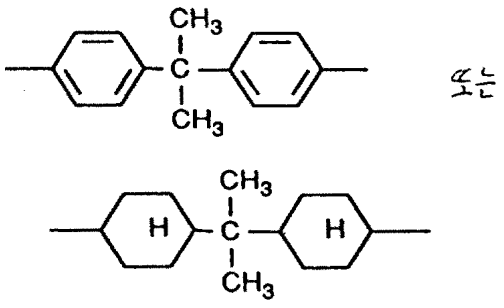
의 기이며, 이때 기호 R_1, R_3, X, Z, m 및 p는 상기 정의된 의미를 갖고, 또는 R_{16} 및 R_{17}은 서로 독립해서 수소, C1-C12 알킬, 중간에 1 내지 3개의 산소원자를 포함하는 C_3-C_{12} 알킬이거나, 또는 시클로헥실 또는 C_7-C_{15} 아르알킬이며, 또 R_{16}은 Z이 에틸렌인 경우 R_{17}과 합쳐져서 에틸렌을 형성하고,

n은 1 또는 2이며,

n이 1이면, R_5는 C_1, OR_6 또는 NR_7R_8이거나, 또는 R_5는 $-PO(OR_{12})_2$, $-OSi(R_{11})_3$ 또는 $-OCO-R_{11}$이거나, 또는 중간에 -O-, -S- 또는 $-NR_{11}$을 포함하고 또 비치환되거나 또는 -OH 또는 $-OCO-R_{11}$에 의해 치환된 직쇄 또는 측쇄의 C_1-C_{24} 알킬, 비치환되거나 또는 -OH에 의해 치환된 C_5-C_{12} 시클로알킬, 비치환되거나 또는 -OH에 의해 치환된 직쇄 또는 측쇄의 C_2-C_{18} 알켄일, C_7-C_{15} 아르알킬, $-CH_2-CHOH-R_{13}$ 또는 글리시딜이며, R_6은 수소, 비치환되거나 또는 한 개 이상의 OH, OR_4 또는 NH_2 기에 의해 치환된 직쇄 또는 측쇄의 C_1-C_{24} 알킬이거나, 또는 $-OR_6$은 $-(OCH_2CH_2)_wOH$ 또는 $-(OCH_2CH_2)_wOR_{21}$이고, 이때 w는 1 내지 12이고 또 R_{21}은 1 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬이고, R_7 및 R_8은 독립해서 수소, 1 내지 18개 탄소원자를 갖는 알킬, 중간에 한 개 이상의 -O-, -S- 또는 $-NR_{11}$-를 포함하는 직쇄 또는 측쇄의 C_3-C_{18} 알킬, C_5-C_{12} 시클로알킬, C_6-C_{14} 아릴 또는 C_1-C_3 히드록시알킬이거나, 또는 R_7 및 R_8은 N원자와 합쳐져서 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진 또는 모르폴린 고리를 형성하며, n이 2이면, R_5는 2가 라디칼 $-O-R_9-O-$ 또는 $-N(R_{11})-R_{10}-N(R_{11})-$ 중의 하나이고, R_9는 C_2-C_8 알킬렌, C_4-C_8 알켄일렌, C_4 알킨일렌, 시클로헥실렌, 중간에 -O- 또는 $-CH_2-CHOH-CH_2-O-R_{14}-O-CH_2-CHOH-CH_2-$를 포함하는 직쇄 또는 측쇄의 C_4-C_{10} 알킬렌이며, R_{10}은 중간에 -O-, 시클로헥실렌, 또는

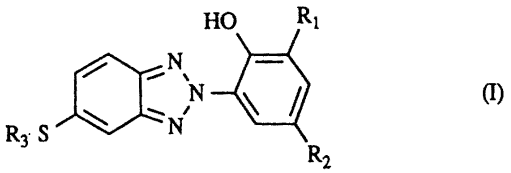


를 포함할 수 있는 직쇄 또는 측쇄의 C_2-C_{12} 알킬렌이거나, 또는 R_{10} 및 R_{11}은 2개의 질소원자와 합쳐져서 피페라진 고리를 형성하며, R_{14}는 직쇄 또는 측쇄의 C_2-C_8 알킬렌, 중간에 -O-, 시클로헥실렌, 아릴렌 또는

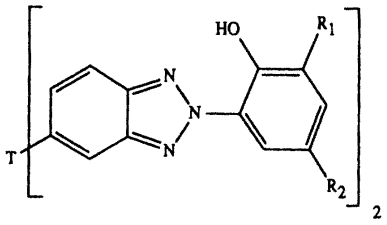


를 포함하는 직쇄 또는 측쇄의 C_4-C_{10} 알킬렌이고, 이때 R_7 및 R_8은 독립해서 수소, 1 내지 18개 탄소원자를 갖는 알킬이거나, 또는 R_7 및 R_8은 합쳐져서 4 내지 6개 탄소원자를 갖는 알킬렌, 3-옥시펜타메틸렌, 3-이미노펜타메틸렌 또는 3-메틸이미노펜타메틸렌을 형성하며, R_{11}은 수소, 직쇄 또는 측쇄의 C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_{12} 시클로알킬, 직쇄 또는 측쇄의 C_3-C_8 알켄일, C_6-C_{14} 아릴 또는 C_7-C_{15} 아르알킬이고, R_{12}는 직쇄 또는 측쇄의 C_1-C_{18} 알킬, 직쇄 또는 측쇄의 C_3-C_{18} 알켄일, C_5-C_{10} 시클로알킬, C_6-C_{16} 아릴 또는 C_7-C_{15} 아르알킬이며, R_{13}은 H, $-PO(OR_{12})_2$에 의해 치환된 직쇄 또는 측쇄의 C_1-C_{18} 알킬, 비치환되거나 또는 OH, C_7-C_{15} 아르알킬 또는 $-CH_2OR_{12}$에 의해 치환된 페닐이고, R_3은 1 내지 20개 탄소원자를 갖는 알킬, 3 내지 18개 탄소원자를 갖는 알켄일, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬, 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 페닐알킬, 6 내지 10개 탄소원자를 갖는 아릴 또는 1 내지 4개 탄소원자를 갖는 1 또는 2개의 알킬에 의해 치환된 상기 아릴 또는 퍼플로오로알킬 잔기가 6 내지 16개 탄소원자를 갖는 1,1,2,2-테트라히드로퍼플루오로알킬이며, T는 -S-, -S-S- 또는 -S-E-S- 이며, 이때, E는 2 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬렌, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬렌, 또는 중간에 또는 말단에 시클로헥실렌을 포함하는 8 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬렌이고, 또 단, R_1이 이차부틸이고 또 R_2가 삼차부틸이면, R_3은 메틸이 아니다.

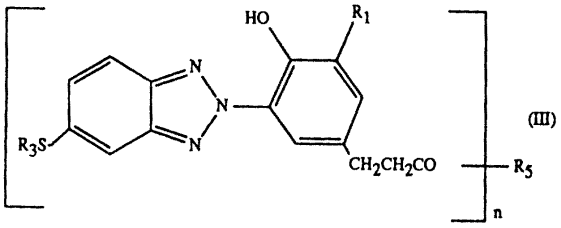
바람직하게는 본 발명의 화합물은 하기 일반식(Ⅰ), (Ⅱ) 또는 (Ⅲ)의 화합물에도 관한 것이다.



(I)



(II)



(III)

상기식에서, R_1은 수소, 1 내지 24개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 페닐알킬이고, R_2는 1 내지 24개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 페닐알킬; 1개 이상의 -OH, $-OR_4$ 또는 $-NH_2$ 기에 의해 치환된 상기 알킬, 이때, R_4는 1 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬이며; 또는 R_2는 $-CH_2CH_2COR_5$이고, 이때, R_5는 $-OR_6$ 또는 $-NH_2$이고; R_6은 수소 또는 1 내지 24개 탄소원자를 갖는 알킬; 또는 1개 이상의 -OH 기에 의해 치환된 상기 알킬이거나; 또는 $-OR_6$은 $-(OCH_2CH_2)_wOH$ 또는 $-(OCH_2CH_2)_wOR_{21}$이고, 이때 w는 1 내지 12이고 또 R_{21}은 1 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬이거나; 또는 R_2는 $-(CH_2)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R_{15}$이고, 이때, X 및 Y는 -O-이고, Z는 히드록시기에 의해 치환된 3 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬렌이며, R_{15}는 $-CO-C(R_{18})=CH_2$ 기이고, 이때 R_{18}은 수소 또는 메틸이며, m은 0, 1 또는 2이며 또 p는 1이고, R_3은 1 내지 20개 탄소원자를 갖는 알킬, 3 내지 18개 탄소원자를 갖는 알켄일, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬, 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 페닐알킬, 6 내지 10개 탄소원자를 갖는 아릴 또는 1 내지 4개 탄소원자를 갖는 1 내지 2개의 알킬기에 의해 치환된 상기 아릴이며, R_5는 n이 1이면, C_1, $-OR_6$ 또는 $-NR_7R_8$이고, 이때 R_6은 수소 또는 1 내지 12개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄의 알킬이고, R_7 및 R_8은 독립해서 수소, 1 내지 18개 탄소원자를 갖는 알킬, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬, 6 내지 14개 탄소원자를 갖는 아릴 또는 1 내지 3개 탄소원자를 갖는 히드록시알킬이거나, 또는 $-OR_6$은 $-(OCH_2CH_2)_wOH$이고, 이때 w는 1 내지 12이며, T는 -S-, -S-S- 또는 -S-E-S-이며, 이때, E는 2 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬렌, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬렌, 또는 중간 또는 말단에 시클로헥실렌을 포함하는 8 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬렌이고, 또 단, R_1이 이차부틸이고, 또 R_2가 삼차부틸이면, R_3은 메틸이 아니다.

보다 바람직하게는, R_1은 수소, 3 내지 12개 탄소원자를 갖는 측쇄 알킬, 시클로헥실 또는 7 내지 9개 탄소원자를 갖는 페닐알킬이고, R_2는 1내지 12개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 또는 한 개 이상의 -OH 기에 의해 치환된 상기 알킬이거나; 또는 R_2는 시클로헥실 또는 7 내지 9개 탄소원자를 갖는 페닐알킬이거나; 또는 R_2는 $-(CH_2)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R_{15}$이고, 이때, X 및 Y는 -O-이고, Z는 히드록시기에 의해 치환된 3 내지 8개 탄소원자를 갖는 알킬렌이며, R_{15}는 $-CO-C(R_{18})=CH_2$ 기이고, 이때 R_{18}은 수소 또는 메틸이며, m은 2이고 또 p는 1이며, R_3은 1 내지 18개 탄소원자를 갖는 알킬, 알릴, 시클로헥실, 7 내지 9개 탄소원자를 갖는 페닐알킬, 페닐 또는 한 개 또는 2개의 메틸기에 의해 치환된 페닐이고, R_5는 n이 1이면, $-OR_6$ 또는 $-NR_7R_8$이고, 이때 R_6은 수소 또는 1 내지 12개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄의 알킬이고, R_7 및 R_8은 독립해서 수소, 1 내지 8개 탄소원자를 갖는 알킬, 1 내지 3개 탄소원자를 갖는 히드록시알킬이거나, 또는 $-OR_6$은 $-(OCH_2CH_2)_wOH$이고, 이때 w는 1 내지 12이며, T는 -S- 또는 -S-E-S-이고, 이때, E는 2 내지 6개 탄소원자를 갖는 알킬렌, 6 내지 8개 탄소원자를 갖는 시클로알킬렌, 또는 중간에 시클로헥실렌을 포함하는 8 내지 10개 탄소원자를 갖는 알킬임.

보다 바람직하게는, R_1은 수소, 4 내지 8개 탄소원자를 갖는 측쇄 알킬, 시클로헥실, 벤질, α-메틸벤질 또는 α,α-디메틸벤질이고, R_2는 1 내지 8개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 또는 한 개 이상의 -OH 기에 의해 치환된 상기 알킬이거나; 또는 R_2는 시클로헥실, 벤질, α-메틸벤질 또는 α,α-디메틸벤질이거나; 또는 R_2는 $-(CH_2)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R_{15}$이고, 이때, X 및 Y는 -O-이고, Z는 히드록시기에 의해 치환된

3 내지 8개 탄소원자를 갖는 알킬렌이며, R_{15}는 $-CO-C(R_{18})=CH_2$ 기이고, 이때 R_{18}은 메틸이며, m은 2이고 또 p는 1이며, R_3은 페닐이거나 또는 R_3은 4 내지 14개 탄소원자를 갖는 알킬 또는 벤질이며, R_5는 n이 1이면, $-OR_6$ 또는 $-NR_7R_8$이고; 이때 R_6은 수소 또는 4 내지 12개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄의 알킬이고, R_7 및 R_8은 독립해서 수소 또는 1 내지 4개 탄소원자를 갖는 알킬이거나; 또는 $-OR_6$은 $-(OCH_2CH_2)_wOH$이고, 이때 w는 4내지 12이며, T는 -S- 또는 -S-E-S- 이고, 이때, E는 4 내지 6개 탄소원자를 갖는 알킬렌, 6 내지 8개 탄소원자를 갖는 시클로알킬렌, 또는 디히드로리모넨디일이다.

특히 바람직한 본 발명의 구체예로, R1이 수소, 4 내지 8개 탄소원자를 갖는 측쇄 알킬 또는 7 내지 9개 탄소원자를 갖는 페닐알킬이고, R_2는 4 내지 8개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 한 개의 -OH 기에 의해 치환될 수 있는 상기 알킬; 또는 7 내지 9개 탄소원자를 갖는 페닐알킬이거나; 또는 R_2는 $-(CH_2)_m-CO-X-(Z)_p-Y-R_{15}$ 이고, 이때, X 및 Y는 -O-이고, Z는 히드록시기에 의해 치환된 3 내지 8개 탄소원자를 갖는 알킬렌이며, R_{15}는 $-CO-C(R_{18})=CH_2$ 기이고, 이때, R_{18}은 수소 또는 메틸이며, m은 2이고 또 p는 1이며, R_3은 페닐, 4 내지 14개 탄소원자를 갖는 알킬 또는 벤질이고, R_5는 n이 1이면, $-OR_6$이고, 이때 R_6은 수소 또는 4 내지 12개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄의 알킬이거나, 또는 $-OR_6$은 $-(OCH_2CH_2)_wOH$이고, 이때 w는 4내지 12이며, T는 -S- 또는 -S-E-S- 이고, 이때, E는 4 내지 6개 탄소원자를 갖는 알킬렌, 6 내지 8개 탄소원자를 갖는 시클로알킬렌, 또는 디히드로리모넨디일인 화합물을 들 수 있다.

X 및 Y중의 한 개가 -O-인 화합물; 특히 X 및 Y 모두가 -O-인 화합물이 바람직하다.

R_6, R_7 및 R_8은 중간에 -O-, -S- 또는 $-NR_{11}$을 포함하고 또 OH에 의해 치환될 수 있는 다음과 같은 C_3-C_{18} 알킬 라디칼일 수 있다; 메록시에틸, 에록시에틸, 부톡시에틸, 부톡시프로필, 메틸티오에틸, $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$, 에틸티오프로필, 옥틸티오프로필, 도데실옥시프로필, 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 4-히드록시부틸, 히드록시헥실, $-CH_2CH_2-NH-C_4H_9$, $-CH_2CH_2CH_2NH-C_8H_{17}$ 및 $-CH_2CH_2CH_2-N(CH_3)-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$.

R_6, R_7, R_8, R_{11} 및 R_{12}는 하기와 같은 C_5-C_{12} 씨클로알킬 라디칼일 수 있다. 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 또는 시클로데실. R_6의 경우, 라디카은 -OH에 의해 치환될 수 있다.

R_7, R_8 및 R_{11}은 하기의 알켄일 라디칼일 수 있다.; 알릴, 메탈릴, 2-n-헥센일 또는 4-n-옥텐일.

R_6이 알켄일이면, 알켄일 라디칼로서 R_7, R_8 및 R_{11}은 동일한 의미를 가질 수 있지만, $-CH=CH_2$, n-운데크-10-엔일 또는 n-옥타데크-9-엔일 일 수 있고, 또 라디칼 R_6은 -OH에 의해 치환될 수 있다.

R_7 및 R_8은 다음의 C_7-C_{15} 아르알킬 라디칼일 수 있다; 벤질, α-페닐에틸, 2-페닐에틸 또는 4-삼차부틸벤질.

R_{11}, R_{13} 및 R_{12}가 아르알킬이면, 이들은 서로 독립해서 R_7 또는 R_8과 동일한 의미를 가질 수 있다.

서로 독립해서, R_7, R_8 및 R_{11}은 다음의 C_6-C_{14} 아릴 라디칼일 수 있다; 페닐, α-나프틸 또는 β-나프틸.

R_7 및 R_8이 C_1-C_3 히드록시알킬이면, 이들은 다음 라디칼일수 있다; 히드록시메틸, 2-히드록시에틸 또는 2-히드록시프로필.

C_2-C_8 알킬렌이 R_9 및 R_{14}는 다음 라디칼일 수 있다; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥실렌 또는 옥틸렌.

알킬렌인 R_{10}은 동일한 라디칼일 수 있지만, 또한 데실렌 또는 도데실렌과 같은고분자량의 기일 수 있다.

R_9가 C_4-C_8 알켄일렌 라디칼이면, 적합한 기의 예는 부텐일렌이다.

R_9 및 R_{14}의 경우, 중간에 -O-를 포함하는 적합한 직쇄 또는 측쇄 C_4-C_{10} 알킬렌기는 다음과 같은 기이다.; $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $CH(CH_3)-CH_2-O-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 및 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$.

R_{14}가 시클로알킬렌 라디칼이면, 다음 기들을 포함한다.; 1, 3-시클로헥실렌 및 1, 4-시클로헥실렌.

R_{14}가 아릴렌이면, 이들은 다음 기일 수 있다.; 1, 3-페닐렌 또는 1, 4-페닐렌.

C_2-C_{12} 알킬렌으로서, Z는 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 다음의 기가 바람직하다;에틸렌, 프로필렌, 테트라메틸렌, 헥사메틸렌, 옥타메틸렌, 도데카메틸렌, 1,1-에틸리덴, 2, 2-프로필리덴, 2, 2-아밀리덴 또는 2-에틸헥사메틸렌, C_2-C_6 알킬렌기가 바람직하다.

Z가 중간에 산소를 포함하는 C_4-C_{12} 알킬렌이면, 다음을 예로 들 수 있다:

$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$. 알킬렌이 중간에 질소를 포함하면, $-N(R_{16})-$기(이때, R_{16}은 상기 정의된 바와 같다)는 $-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-NH-(CH_2)_8-$ 또는 $-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3-CH_2-CH(C_2H_5)(CH_2)_4-$를 의미한다.

히드록시기에 의해 치환된 C_3-C_{12} 알킬렌으로서, Z는 2-히드록시테트라메틸렌, 2-히드록시헥사메틸렌 및 특히 2-히드록시트리메틸렌이다.

시클로헥실렌으로서는 Z는 예컨대 1, 4-시클로헥실렌 및 특히 1, 2-시클로헥실렌이다.

페닐렌으로서, Z는 m-페닐렌 또는 p-페닐렌이다.

m은 0, 1 또는 2 이지만, 바람직하게는 2이다.

p는 바람직하게는 1이지만, X 및 Y가 모두 질소에 결합되면 0일 수 있다.

C_1-C_8 알킬으로서, R1은 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이차부틸, 삼차부틸, n-펜틸, 삼차아밀, n-헥실, n-햅틸, n-옥틸, 2-에틸헥실 또는 삼차옥틸이다. 삼차부틸이 바람직하다.

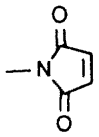
C_1-C_{12} 알킬으로서 R_{16}, R_{17} 및 R_{20}은 상기 R_1에서 주어진 의미와 동일할 수 있고, 또 추가로 직쇄 또는 측쇄의 노닐, 데실, 운데실 또는 도데실일 수 있다.

R_{16} 및 R_{17} 이 중간에 산소원자를 포함하면, 이들의 예는 상기 Z에서 기재된 것과 동일한 것에 해당된다.

아르알킬으로서 R_{16} 및 R_{17}의 예는 벤질, α-메틸벤질, 1-페닐에틸, α, α-디메틸벤질 또는 1-페닐프로필이다.

Z가 에틸렌이면, R_{16} 및 R_{17}는 합쳐져서 에틸렌을 형성할 수 있고, 이는 피페라진 기의 브릿지에 해당된다.

Y가 -N(R_{17})-기이면, R_{15} 및 R_{17} 은 합쳐져서 -CO-CH=CH-CO-기를 형성하므로 -X(Z)n-기 상의 치환기



를 형성한다.

R_{15}의 바람직한 의미는 -CO-C(R_{18})=CHR_{14}이고, R_{18} 및 R_{19}는 바람직하게는 메틸 및 특히 수소이다.

R_2는 $-CH_2-CH_2-CO-O-C(G)=CH_2$ 이고 또 G는 수소 또는 메틸이다.

R_1 내지 R_{21} 중의 하나가 알킬이면, 이러한 기의 예는 메틸, 에틸, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 이차부틸, 삼차부틸, 삼차아밀, 2-에틸헥실, 삼차옥틸, 라우릴, 삼차도데실, 트리데실, n-헥사데실, n-옥타데실 및 에이코실이고; 상기 라디칼중의 한개가 알켄일이면, 이러한 기는 예컨대 알릴 또는 올레일이며; 상기 라디칼중의 한개가 시클로알킬이면, 이러한 기의 예는 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 및 시클로도데실이며; 상기 라디칼중의 한개가 페닐알킬이면, 이러한 기의 예는 벤질, 펜에틸, α-메틸벤질 및 α, α-디메틸벤질이며; 또 상기 라디칼중의 한개가 아릴이면, 이들의 예는 페닐, 나프틸이거나, 또는 알킬에 의해 치환된 아릴이면, 톨릴 및 크릴실이다. R_6이 한개 이상의 -O-기 및/또는 한개 이상의 -OH 기에 의해 치환된 알킬이면, $-OR_6$ 잔기는 $-(OCH_2CH_2)wOH$ 또는 $-(OCH_2CH_2)wOR_{21}$ 일 수 있고, 이 때 w는 1 내지 12이고 또 R_{21}은 1 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬이다.

본 발명의 바람직한 구체예는 R_1이 삼차부틸이고, n이 1이며, R_3이 페닐이고 또 R_5가 $-OR_6$ 이며 이때, R_6은 직쇄 또는 치환된 옥틸기인 일반식(III)의 화합물이다. 본 발명의 또 다른 구체예는 n이 2이고, R_1이 삼차부틸이며, R_3이 페닐이고, 또 R_5가 $-O-R_9-O-$ 이며 이때, R_9는 중간에 -O- 또는 $-CH_2-CHOH-CH_2-O-R_{14}-O-CH_2-CHOH-CH_2-$ 를 포함하는 C_2-C_{24} 알킬렌인 일반식(III)의 화합물이다.

E가 알킬렌이면, 그예는 에틸렌, 테트라메틸렌, 헥사메틸렌, 2-메틸-1, 4-테트라메틸렌, 핵사메틸렌, 옥타메틸렌, 데카메틸렌 및 도데카메틸렌이고; E가 시클로알킬렌이면, 그예는 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 시클로햅틸렌, 시클로옥틸렌 및 시클로도데실렌이며; 또 E 가 중간 또는 말단에 시클로헥실렌을 포함하는 알킬렌이면, 그예는 리모넨으로 부터 유도된 포화 디일 라디칼, 즉 디히드로fl모넨디일이다.

본 발명의 화합물이 R_2 가 $-CH_2CH_2COOR_6$ 이고, R_6 은 수소인 유리 카르복시 잔기를 함유하면, 상기 산의 알칼리 금속 또는 아민염은 이러한 화합물의 향상된 수용성으로 인하여 이러한 UV 흡수제가 수성계에 사용될 수 있어 본 발명의 일부로 생각할 수 있다.

본 발명은, (a) 화학선의 악영향에 노출됨으로 인하여 분해되기 쉬운 유기물질, 및 (b) 유효성안정량의 상기 일반식(A), (B) 또는 (C)의 화합물을 포함하는 안정화된 조성물에 관한 것이다.

바람직하게는 유기물질은 합성 중합체이다. 이러한 중합체는 특히 폴리스티렌과 같은 방향족 잔기를 함유하는 중합체, ABS 수지와 같은 스티렌의 그라프트 공중합체, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 술피드, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리이미드, 폴리아미드-이미드, 방향족 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 알키드 수지, 아미노플라스트 수지 및 에폭시 수지이다.

가장 바람직하게는 합성 수지는 에폭시 수지이다.

성분(b)의 바람직한 화합물은 5-n-도데실티오-2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸; 5-페닐티오-2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸; 5-페닐티오-2-(2-히드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸; 5-n-옥틸티오-2-(2-히도록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸; 5-페닐티오-2-(2-히드록시-3,5-디-α-큐밀페닐)-2H-벤조트리아졸; 5-페닐티오-2-{2-히드록시-3-삼차부틸-5-[2-(ω-히드록시-옥타(에틸렌옥시)-카르보닐에틸]페닐}-2H-벤조트리아졸; ω-히드록시-폴리(에틸렌옥시)-3-(5-페닐티오-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히도록시히드로신나메이트; 또는 폴리(에틸렌옥시)비스[3-(5-페닐티오-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트)이다.

특히, (a) 무기 및/또는 유기 안료를 함유하는 수치의 하부층과 수지의 상부 투명코팅층으로 구성된 코팅

계인, 화학선의 악영향에 노출됨으로 인하여 분해되기 쉬운 유기물질, 및 (b) 상부 수지층 또는 하부 수지층중의 하나 또는 양쪽 수지층에 존재하는 유효안정량의 일반식(A), (B) 또는 (C)의 화합물을 포함하는 조성물이 중요하다.

상술한 조성물에서 특히 중요한 일반식(A), (B) 또는 (C)의 화합물은 5-페닐티오-2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-페닐티오-2-[2-히드록시-3-삼차부틸-5-(β-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 5-페닐티오-2-{2-히드록시-3-삼차부틸-5-[2-(ω-히드록시-옥타(에틸렌옥시)-카르보닐에틸]페닐}-2H-벤조트리아졸, ω-히드록시-폴리(에틸렌옥시)3-(5-페닐티오-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 및 폴리(에틸렌옥시)비스[3-(5-페닐티오-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트]이다.

특히 중요한 화합물은 5-페닐티오-2-{2-히드록시-3-삼차부틸-5-[2-(ω-히드록시-옥타(에틸렌옥시)-카르보닐에틸]페닐}-2H-벤조트리아졸, ω-히드록시-폴리(에틸렌옥시)3-(5-페닐티오-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 및 폴리(에틸렌옥시)비스[3-(5-페닐티오-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트]이다.

특히 중요한 다른 조성물은 상부 또는 하부 수지층중의 하나 또는 양쪽 층에 벤조페논, 벤조트리아졸, 시아노아크릴산 유도체, 히드록시아릴-s-트리아진, 유기 니켈 화합물 및 옥사닐리드로 구성된 군으로 부터 선정된 UV 흡수제를 추가로 함유한다.

바람직한 UV 흡수제는 2-[히드록시-3,5-디(α,α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3,5-디삼차아닐페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-[2-히드록시-3-삼차부틸-5-(ω-히드록시-옥타(에틸렌옥시)카르보닐)에틸페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2-히드록시-3-삼차부틸-5-(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 4,4'-디옥시틸옥시옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디삼차부틸옥사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디삼차부틸옥사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥사닐리드, 2,6-비스(2,4-디메틸페닐)-4-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐-s-트리아진, 2,6-비스(2,4-디메틸페닐)-4-(2,4-디히드록시페닐)-s-트리아진, 2,4-비스(2,4-디히드록시페닐)-6-(4-클로로페닐)-s-트리아진, 2,6-비스(2,4-디메틸페닐)-4-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-도데실옥시프로판옥시)페닐]-s-트리아진 및 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논으로 구성된 군으로부터 선정된다.

다른 중요한 조성물은 상부 수지층 또는 하부 수지층중의 하나 또는 양측 층에 유효안정량의 페놀성 산화방지제를 추가적으로 함유하는 조성물; 입체장애 아민 유도제를 추가로 함유하는 조성물; 또는 포스파이트 또는 포스포나이트 안정화제를 추가로 함유하는 조성물을 포함한다.

특히, 중요한 조성물은 유기물질이 고형분 함량이 높은 에나멜이고 공업용 마무리제로 사용되고; 코일 도료로 사용되며; 침투성 나무 마무리제로서 사용되거나 필름 형성 나무 마무리제로서 사용될 수 있는 조성물을 포함한다.

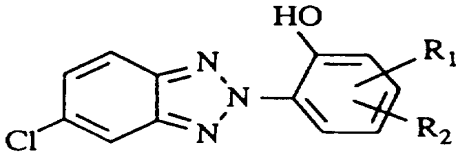
본 발명의 화합물이 또한 반응성 관능기를 함유하면, 이들 화합물은 축합반응 또는 자유 라디칼 부가반응에 의하여 중합체 물질에 화학적으로 결합될 수 있다. 이로써 비 이동성, 비 승화성 UV 흡수제 안정화제가 제공된다. 이러한 반응성 관능기는 히드록시, 아미노, 아미도, 카르복시 및 에틸렌성 불포화 잔기를 포함한다.

본 발명에서 유용한 다양한 유기물질은 하기에 더욱 자세하게 설명하며 또한 본 발명의 화합물과 함께 다양한 공동보조제를 사용하는 것이 특히 유리하다는 것이 밝혀졌다.

본 발명의 특징은 5-할로 치환된 2H-벤조트리아졸을 지방족 및 방향족 티올과 반응시켜 상기 생성물을 수득하는 방법에 있다.

상기 반응은 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸 술폭사이드 등과 같은 비양성자성 극성 용매중, 30 내지 200℃의 온도에서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 산화물, 탄산염 또는 수산화물과 같은 적합한 할로겐화 수소 수용체 존재하에서 실행한다.

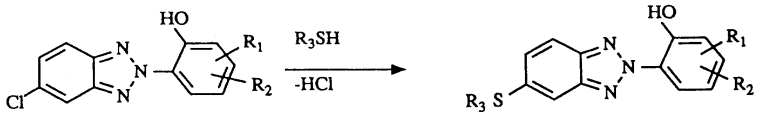
상기는 5-할로-치환 화합물



을 비양성자성 용매중, 30 내지 200℃ 온도, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 산화물, 탄산염 또는 수산화물 존재하에서, 일반식 R_3SH 의 지방족 페닐알킬 또는 방향족 머캅탄과 반응시켜 일반식(A)의 화합물을 제조하는 공정이다. 식중에서 R_1, R_2 및 R_3 은 상기 정의한 바와 같다.

상기 반응은 상술한 극성 용매를 보조용매로 하여 크실렌 또는 메시틸렌과 같은 비극성 탄화수소 용매중에서 실행되거나 또는 상 전이 조건하에서 탄화수소 단독 용매중에서 실행될 수 있다.

상기 반응은 하기와 같은 식으로 도시될 수 있다:



본 발명의 화합물을 제조하기 위한 다른 방법은 불포화 분자중의 이중결합에 5-머캅토치환 2H-벤조트리아졸을 부가하는 것을 포함한다. 디엔 또는 시클로디엔이 적용되면, E가 알킬렌 또는 시클로알킬렌인 -S-E-

S-잔기에 의해 연결된 비스 화합물이 수득된다.

실시예 12에서 볼 수 있듯이, 5-할로치환된 2H-벤조트리아졸과 알콕시카르보닐치환된 머갑탄을 사용하는 과정에서는, 기대하는 티오에테르 화합물이 단리되지 않는다. 대신 역 마이켈 반응이 일어나고, 단리된 생성물은 일반식(B) 또는 (Ⅱ)중에서 T기 -S-인 비스-술피드 분자이다.

T가 -S-S- 인 비스 화합물은 상응하는 5-머캅토 치환 2H-벤조트리아졸을 산화시켜 제조한다.

대체로 중합될 수 있는 중합체는 다음을 포함한다.

1. 모노올레핀과 디올레핀들의 중합체[예를들어, 폴리에틸렌(경우에 따라 가교될 수 있음), 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부텐-1, 폴리메틸펜텐-1, 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔]와 시클로올레핀(예를들어, 시클로펜텐 또는 노르보르넨)의 중합체.

2. 상기 1)항에서 언급된 중합체들의 혼합물, 예를들어 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌의 혼합물.

3. 모노올레핀과 디올레핀 상호간 또는 다른 비닐 단량체와의 공중합체 [예: 에틸렌/프로필렌, 프로필렌/부텐-1, 프로필렌/이소부틸렌, 에틸렌/부텐-1, 프로필렌/부타디엔, 이소부틸렌/이소프렌, 에틸렌/알킬 아크릴레이트, 에틸렌/알킬 메타크릴레이트, 에틸렌/비닐 아세테이트 또는 에틸렌/아크릴상 공중합체 및 이들의 염(이오노머)]; 에틸렌과 프로필렌 및 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴 노르보르넨과 같은 디엔과의 3중합체.

4. 폴리스티렌 및 폴리-(α-메틸스티렌).

5. 스티렌 또는 메틸스티렌과 디엔류 또는 아크릴 유도체의 공중합체 (예: 스티렌/부타디엔, 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/에틸 메타크릴레이트, 스티렌/부타디엔/에틸 아크릴레이트, 스티렌/아크릴로니트릴/메틸 아크릴레이트; 스티렌 공중합체 및 다른 중합체로 부터, 예컨대 폴리아크릴레이트, 디엔 중합체 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 삼중합체와 같은 것으로 부터 형성된 고충격 강도 혼합물;과 스티렌의 블럭 공중합체[예: 스티렌/부타디엔/스티렌, 스티렌/이소프렌/스티렌, 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 또는 스티렌/에틸렌/프로필렌/스티렌].

6. 스티렌의 그라프트 공중합체 [예: 폴리부타디엔 부착 스티렌, 폴리부타디엔 부착 스티렌 및 아크릴로니트릴, 폴리부타디엔 부착 스티렌 및 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; 에틸렌/프로필렌/디엔 삼중합체 부착 스티렌 및 아크릴로니트릴; 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 부착 스티렌 및 아크릴로니트닐; 아크릴레이트/부타디엔 공중합체 부착 스티렌 및 아크릴로니트릴] 및 이들과 상기 5)항에 수록된 공중합체와의 혼합물(예: ABS-, MBS-, ASA- 또는 AES-중합체로 공지된 공중합체 혼합물).

7. 할로겐-함유 중합체 [예: 폴리클로로프렌, 염소화 고무, 염소화 또는 술포염소화폴리에틸렌, 에피클로로히드린 동종- 및 공중합체, 할로겐-함유 비닐 화합물로 부터 제조된 중합체 (예를들어, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 뿐만아니라 이들의 공중합체(예를들어 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 또는 비닐리덴 클로라이드/비닐 아세테이트 공중합체)]. 또는 비닐 플로오라이드/비닐 에테르 공중합체.

8. α, β-불포화산 및 그 유도체들로 부터 유도된 중합체 [예: 폴리아크릴레이트와 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드와 폴리아크릴로니트릴].

9. 8)항에서 언급된 단량체 상호간 또는 이 단량체와 기타 불포화 단량체의 공중합체 [예: 아크릴로니트릴/부타디엔, 아크릴로니트릴/알킬 아크릴레이트, 아크릴로니트릴/알콕시알킬 아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴/비닐 할로게나이드 공중합체 또는 아크릴로니트릴/알킬 메타크릴레이트/부타디엔 삼중합체].

10. 불포화 알코올 및 아민 또는 이들의 아실 유도체 또는 이들의 아세탈로 부터 유도된 중합체 [예: 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 스테아레이트, 폴리비닐 벤조에이트, 폴리비닐 말레에이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리알릴프탈레이트 또는 폴리알릴멜라민].

11. 고리상 에테르의 동종 중합체 및 공중합체[예: 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 이들의 비스-글리시딜 에테르와의 공중합체].

12. 폴리아세탈(예: 폴리옥시메틸렌 및 공단량체로서 에틸렌옥사이드를 함유하는 폴리옥시메틸렌).

13. 폴리페닐렌 옥사이드 및 술피드, 및 폴리페닐렌 옥사이드와 폴리스티렌과의 혼합물.

14. 말단 히드록시기를 갖는 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리부타디엔과 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트로부터 유도된 폴리우레탄 및 그 전구체(폴리이소시아네이트, 폴리올 또는 예비중합체).

15. 디아민과 디카르복시산으로 부터 및/또는 아미노카르복시산 또는 상응하는 락탐으로 부터 유도된 폴리아미드 및 코폴리아미드[예: 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 폴리아미드 6/10, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, 폴리-2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드, 폴리-p-페닐렌 테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌 이소프탈아미드 뿐만 아니라 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜과 같은 폴리에테르와의 공중합체.

16. 폴리우레아, 폴리이미드 및 폴리아미드-이미드.

17. 디카르복시산과 디올로부터, 및/또는 히드록시카르복시산 또는 상응하는 락톤으로 부터 유도된 폴리에스테르[예: 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸올시클로헥산 테레프탈레이트 및 폴리-[2,2-(4-히드록시페닐)-프로판]테레프탈레이트 및 폴리히드록시벤조에이트 뿐만 아니라 히드록시 말단기를 갖고 있는 폴리에테르로 부터 유도된 블럭-코폴리에테르-에스테르.

18. 폴리카르보네이트.

19. 폴리술폰, 폴리에테르술폰과 폴리에테르케톤.

20. 알데히드 및 페놀, 우레아 및 멜라민으로 부터 유도되는 가교 중합체[예: 페놀/포름알데히드 수지, 우레아/포름알데히드 수지 및 멜라민/포름알데히드 수지].

21. 건성 및 비건성 알키드 수지.

22. 포화 및 불포화 디카르복시산과 다가알코올의 공중합 에스테르와 가교결합제로서 비닐 화합물을 사용해서 유도된 불포화 폴리에스테르 수지; 와 인화성이 낮은 이들의 할로겐 함유 개질물.

23. 치환된 아크릴에스테르로 부터 유도된 열경화성 아크릴 수지 (예: 에폭시 아크릴레이트, 우레탄-아크릴레이트 또는 폴리에스테르 아크릴레이트).

24. 가교제인 멜라민 수지, 우레아 수지, 폴리이소시아네이트 또는 에폭시 수지와 혼합된 알키드 수지, 폴리에스테르 수지 또는 아크릴레이트 수지.

25. 폴리에폭사이드(예: 비스-글리시딜 에테르 또는 지환족 디에폭사이드)로 부터 유도된 가교 에폭사이드 수지.

26. 천연 중합체 (예: 셀룰로오스, 고무, 젤라틴)와 중합체 균질 방식으로 화학적으로 개질시킨 이들의 유도체 (예: 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트와 셀룰로오스 부티레이트 또는 메틸 셀룰로오스등의 셀룰로오스 에테르).

27. 전술한 바와 같은 중합체의 혼합물[예: PP/EPDM, 폴리아미드 6/EPDM 또는 폴리아미드/ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS.

28. 순수한 단량체성 화합물 또는 이러한 화합물의 혼합물인 천연산출 및 합성 유기물질, 예컨대 광물유, 동식물 지방, 오일 및 왁스, 또는 합성 에스테르(예컨대 프탈레이트, 아디페이트, 인산염 또는 트리멜리테이트)를 기본한 오일, 지방 및 왁스 및 또한 합성 에스테르와 광물유의 임의 중량비 혼합물, 전형적으로 방사 조성물에 사용된 것 뿐만 아니라 이러한 물질의 수성 유제.

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

30. 미합중국 특허 제 4,259,467호에 기재된 연질의 친수성 폴리실옥산과 같은 폴리실옥산; 및 미합중국 특허 제 4,355,147호에 기재된 경질의 폴리오르가노실옥산.

31. 불포화 아크릴 폴리아세토아세테이트 수지 또는 불포화 아크릴 수지와 조합된 폴리케티민. 불포화 아크릴 수지는 우레탄 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트, 부속하는 불포화기와의 비닐 또는 아크릴 공중합체 및 아크릴화 멜라민. 폴리케티민은 산 촉매 존재하에서 폴리아민 및 케톤으로 부터 제조된다.

32. 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머 및 폴리불포화 지방족 올리고머를 함유하는 복사선 경화성 조성물.

33. LSE-4103(몬산토 제품)과 같은 에폭시 관능성 공에테르화된 고형분 함량이 높은 멜라민 수지에 의해 가교된 광 안정성 에폭시 수지와 같은 에폭시멜라민 수지.

대체로, 본 발명의 화합물은 약 0.01 내지 약 5중량%의 양으로 안정화된 조성물에 사용되지만, 특정 물질 및 용도에 따라서 달리할 수 있다. 약 0.5 내지 약 2%, 특히 0.1 내지 약 1%가 유리한 범위이다.

본 발명의 안정화제는 예컨대 성형 물품을 제조하기 전의 임의의 유리한 단계에서 통상의 수법에 의해 유기 중합체에 쉽게 혼입될 수 있다. 예컨대 안정화제는 건조분말 형태의 중합체와 혼합될 수 있거나 또는 안정화제의 현탁액 또는 유제는 중합체의 용액, 현탁액 또는 유제와 함께 혼합될 수 있다. 생성한 본 발명의 안정화제 조성물은 약 0.01 내지 약 5%, 바람직하게는 약 0.025 내지 약 2%, 특히 약 0.1 내지 약 1중량%의 하기 수록한 것과 같은 다양한 통상의 첨가제 또는 이들의 혼합물을 함유한다.

1. 산화방지제

1.1 알킬화 모노페놀, 예컨대, 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-디-시클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(α-메틸시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리-시클로헥실페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-메록시메틸페놀.

1.2. 알킬화 히드로퀴논, 예컨대, 2,6-디-삼차부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-삼차부틸-히드로퀴논, 2,5-디-삼차아밀-히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀.

1.3. 히드록시화 티오디페닐 에테르, 예를들어, 2,2'-티오-비스-(6-삼차부틸-4-메틸페놀),2,2'-티오-비스-(4-옥틸페놀) 4,4'-티오-비스-(6-삼차부틸-3-메틸페놀), 4,4-티오-비스-(6-삼차부틸-2-메틸페놀).

1.4. 알킬리덴-비스페놀, 예를들어, 2,2'-메틸렌-비스-(6-삼차부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스(6-삼차부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-[4-메틸-6-(α-메틸시클로헥실)-페놀], 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4,6-디삼차부틸페놀), 2,3'-에틸리덴-비스-(4,6-디삼차부틸페놀)(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-[6-(α-메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스-[6-(α,α-디메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌-비스-(6-삼차부틸-4-이소부틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(2,6-디-삼차부틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스-(6-삼차부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스-(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-디-(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-메틸페닐)-3-n-도데실머캅토부탄, 에틸렌 글리콜 비스-[3,3-비스(3'-삼차부틸-4'-히드록시페닐)부티레이트], 디-(3-삼차부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)디시클로펜타디엔, 디-[2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-메틸벤질)-6-삼차부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트.

1.5. 벤질 화합물, 예를들어, 1,3,5-트리-(3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 디-(3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질)술피드, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질-머캅토-아세트산 이소옥틸 에

스테르, 비스-(4-삼차부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)디티올 테레프탈레이트, 1,3,5-트리스-(3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스-(4-삼차부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질-인산 디옥타데실 에스테르, 3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질-인산 모노에틸 에스테르, 칼슘염.

1.6. 아실아미노페놀, 예컨대, 4-히드록시-라우르산 아닐리드, 4-히드록시-스테아르산 아닐리드, 2,4-비스-옥틸머캅토-6-(3,5-삼차부틸-4-히드록시아닐리노)-s-트리아진, 옥틸-N-(3,5-디삼차부틸-4-히드록시페닐)-카르바메이트.

1.7. 예컨대 메탄올, 디에틸렌 글리콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 펜타에리트리톨, 네오펜틸 글리콜, 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트, 티오디에틸렌 글리콜, 디히드록시에틸 옥살산 디아미드와 같은 일가 또는 다가 알코올과 β-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)-프로피온산의 에스테르.

1.8. 예컨대 메탄올, 디에틸렌 글리콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 펜타에리트리톨, 네오펜틸 글리콜, 트리스히드록시에틸 이소시아누레이트, 티오디에틸렌 글리콜, 디히드록시에틸 옥살산 디아미드와 같은 1가 또는 다가 알코올과 β-(5-삼차부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)-프로피온산의 에스테르.

1.9. β-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)-프로피온산의 아미도, 예를들어 N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피온일)헥사메틸레이디아만, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피온일)트리메틸렌디아민, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피온일)히드라진.

1.10 디아릴아민, 예컨대, 디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-(4-삼차옥틸페닐)-1-나프틸아민, 4,4'-디삼차옥틸-디페닐아민, N-페닐벤질아민과 2,4,4-트리메틸펜텐과의 반응 생성물, 디페닐아민과 2,4,4-트리메틸펜텐과의 반응 생성물, N-페닐-1-나프틸아민과 2,4,4-트리메틸펜텐의 반응 생성물.

2.UV흡수제 및 광안정화제

2.1. 2-(2'-히드록시페닐)-벤조트리아졸, 예를들어 5'-메틸-3',5'-디삼차부틸-5'-삼차부틸-, 5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-,5-클로로-3',5'-디삼차부틸-, 5-클로로-3'-삼차부틸-5'-메틸-3'-이차부틸-5'-삼차부틸-, 4'-옥톡시, 3',5'-디삼차아밀-, 3',5'-비스(α,α-디메틸벤질), 3'-삼차부틸-5'-(2-(오메가-히드록시-옥타-(에틸렌옥시)카르보닐-에틸)-, 3'-도데실-5'-메틸-및
3'-삼차부틸-5'-(2-옥틸옥시카르보닐)에틸-및 도데실화 5'-메틸 유도체.

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

2.3. 비치환 또는 치환된 벤조산의 에스테르, 예를들어 페닐 살리실레이트, 4-삼차부틸페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조르시놀, 비스(4-삼차부틸벤조일)-레조르시놀, 벤조일레조르시놀, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조산 2,4-디삼차부틸페닐 에스테르 및 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조산 헥사데실 에스테르.

2.4. 아크릴레이트, 예를들어, α-시아노-β,β-디페닐아크릴산 에틸 에스테르 또는 이소옥틸 에스테르, α-카르보메톡시신남산 메틸 에스테르, α-시아노-β-메틸-p-메톡시-신남산 메틸 에스테르 또는 부틸 에스테르, α-카르보메톡시-p-메톡시-신남산 메틸 에스테르, N-(β-카르보메톡시-β-시아노비닐)-2-메틸-인돌린.

2.5. 니켈 화합물, 예를들어, 적절한 경우 부가적인 리간드(예:n-부틸아민, 트리에탄올아민 또는 N-시클로헥실-디에탄올아민)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 디티오카르바메인트, 4-히드록시-3,5-디-삼차부틸벤질포스폰산 모노알킬 에스테르(예 : 메틸 에스테르 또는 에틸 에스테르)의 니켈 염, 케톡심(예 : 2-히드록시-4-메틸-페닐-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-피페리딜)세바케이트, 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)세바케이트, n-부틸-3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질-말론산 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)에스테르, 1-히드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘과 숙신산의 축합생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-삼차옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진의 축합 생성물, 트리스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복시레이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스-(3,3,5,5-테트라메틸-피페라진온), 디-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 디-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)숙시네이트, 1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시-피페리딘, 폴리-{[6-삼차옥틸아미노-s-트리아진-2,4-디일][2-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)이미노-헥사메틸렌-[4-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-아미노]-2,4,6-트리스[N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피레리딘-4-일)-n-부틸아미노]-s-트리아진.

2.7. 옥실산 디아미드, 예를들어, 4,4'-디옥틸옥시-옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디삼차부틸-옥사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디삼차부틸-옥사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸-옥사닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)-옥살아미드, 2-에톡시-5-삼차부틸-2'-에틸옥사닐리드, 및 이들과 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디삼차부틸옥사닐리드의 혼합물 및 오르토-및 파라-메톡시-치환 옥사닐리드 혼합물 뿐만 아니라 o-및 P-에톡시-이치환된 옥사닐리드의 혼합물.

2.8. 히드록시페닐-s-트리아진, 예를들어, 2,6-비스-(2,4-디메틸페닐)-4-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-s-트리아진; 2,6-비스-(2,4-디메틸페닐)-4-(2,4-디히드록시페닐)-s-트리아진;
2,4-비스(2,4-디히드록시페닐)-6-(4-클로로페닐)-s-트리아진; 2,4-비스[2-히드록시-4-(2-히드록시에톡시)페닐]-6-(4-클로로페닐)-s-트리아진; 2,4-비스[2-히드록시-4-(2-히드록시에톡시)페닐]-6-(4-클로로페닐)-s-트리아진; 2,4-비스[2-히드록시-4-(2-히드록시에톡시)페닐]-6-(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진; 2,4-

비스[2-히드록시-4-(2-히드록시에톡시)페닐]-6-(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진; 2,4-비스[2-히드록시-4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-6-(4-브로모페닐)-s-트리아진; 2,4-비스[2-히드록시-4-(2-아세톡시에톡시)페닐]-6-(4-클로로페닐)-s-트리아진, 2,4-비스(2,4-디히드록시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진.

3. 금속 탈활성화제, 예를들어, N,N'-디페닐옥살산 디아미드, N-살리실알-N'-살리실로일히드라진, N,N'-비스(살리실로일)히드라진, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피온일)히드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스-벤질리덴-옥살산 디히드라지드.

4. 포스파이트 및 포수포나이트, 예를들어, 트리페닐 포스파이트, 디페닐알킬 포스파이트, 페닐디알킬 포스파이트, 트리스-(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아랄펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스-(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트, 디이소데실펜타에리트리톨 디포스파이트, 디-(2,4-디-삼차부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스-(2,4-디삼차부틸페닐)4,4'-디페닐렌디포스포나이트.

5. 과산화물-분해 화합물, 예를들어 β-티오디프로피온산의 에스테르, 예컨대 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르, 머캅토벤조이미다졸, 2-머캅토벤즈이미다졸의 아연 염, 아연 디부틸-디티오카르바메이트, 디옥타데실 디술피드, 펜타에리트리톨 테트라키스-(β-도데실머캅토)-프로피오네이트.

6. 히드록실아민, 예컨대, 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, 수소화된 탤로우 아민으로부터 유도된 N,N-디알킬히드록실아민.

7. 니트론, 예컨대, 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-헵타데실니트론, N-헥사데실-알파-헵타데실 니트론, N-옥타데실-알파-헵타데실니트론, N-헥사데실-알파-헵타데실 니트론, N-옥타데실-알파-펜타데실 니트론, N-헵타데실-알파-헵타데실니트론, N-옥타데실-알파-헥사데실 니트론, 수소화된 탤로우 아민으로 부터 유도된 N,N-디알킬히드록실아민으로부터 유도된 니트론.

8. 폴리아미드 안정화제, 예를들어, 요오드화물 및/또는 인 화합물과의 구리 염 및 2가 망간 염.

9. 염기성 공안정화제, 예를들어, 멜라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이트, 우레아 유도체, 히드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리금속 염, 예컨대 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 스테아르산마그네슘, 리시놀레산나트륨, 팔미트산칼륨, 피로카테콜산안티몬 또는 피로카테콜산아연.

10. 핵 생성제, 예를들어 4-삼차부틸벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산.

11. 충전재 및 강화제, 예를들어 탄산칼슘, 실리케이트, 유리 섬유, 석면, 활석, 카올린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙, 흑연.

12. 다른 첨가제, 예컨대 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 형광중백제, 난연제, 대전방지제, 발포제 및 디라우릴 티오디프로피오네이트 또는 디스테아릴 티오디프로피오네이트와 같은 티오상승제.

특히 중요한 페놀성 산화방지제는 n-옥타데실 3,5-디삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 네오펜탄테트라일 테트라키스(3,5-디삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 디-n-옥타데실 3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 1,3,5-트리스(3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 티오디에틸렌 비스(3,5-디삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 3,6-디옥사옥타메틸렌 비스(3-메틸-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 2,6-디삼차부틸-p-크레솔, 2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디삼차부틸페놀), 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-4-삼차부틸-3-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-삼차부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리스[2-(3,5-디삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일옥시)에틸]이소시아누레이트, 3,5-디-(3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질)메시톨, 헥사메틸렌 비스(3,5-디삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 1-(3,5-디삼차부틸-4-히드록시아닐리노)-3,5-디(옥틸티오)-s-트리아진, N,N'-헥사메틸렌-비스(3,5-디삼차부틸-4-히드록시히드로신남아미드), 칼슘 비스(에틸 3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트), 에틸렌 비스[3,3-디(3-삼차부틸-4-히드록시페닐)부티레이트], 옥틸 3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질머캅토아세테이트, 비스(3,5-디삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일)히드라지드, 및 N,N'- 비스[2-(3,5-디삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일옥시)-에틸]-옥사미드로 구성된 군으로 부터 선정된다.

가장 바람직한 페놀성 산화방지제는 네오펜탄테트라일 테트라키스(3,5-디삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트), n-옥타데실 3,5-디삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 1,3,5-트리스(3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 2,6-디삼차부틸-p-크레솔 또는 2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디삼차부틸페놀)이다.

특히 중요한 입체장애 아민 화합물은 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 디(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)(3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질)부틸말로네이트, 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자-스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)니트릴로트리아세테이트,
1,2-비스(2,2,6,6-테트라메틸-3-옥소피페라진-4-일)에탄, 2,2,4,4-테트라메틸-7-옥사-3,20-디아자-21-옥소디스피로[5.1.11.2]헤네이코산, 2,4-디클로로-6-삼차옥틸아미노-s-트리아진 및 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 중축합반응 생성물, 1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘 및 숙신산의 중축합 반응생성물,
4,4'-헥사메틸렌비스-(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘) 및 1,2-디브로모에탄의 중축합 반응 생성물, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일) 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트

리아진 및 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 중축합반응 생성물, N,N',N'',N'''-테트라키스[(4,6-비스(부틸-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-아미노-s-트리아진-2-일]-1,10-디아미노-4,7-디아자데칸, 혼합된[2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일/β,β,β',β'-테트라메틸-3,9-(2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]-운데칸)디에틸]1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 혼합된[1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일/β,β,β',β'-테트라메틸-3,9-{2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]-운데칸)디에틸] 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 옥타메틸렌비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-카르복실레이트), 4,4'-에틸렌비스(2,2,6,6-테트라메틸피페라진-3-온), N-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-n-도데실숙신이미드, N-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일-n-도데실숙신이미드, N-1-아세틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-n-도데실숙신이미드, 1-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 디-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 디-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)숙시네이트, 1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시-피페리딘, 폴리-{[6-삼차옥틸아미노-s-트리아진-2,4-디일][2-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)이미노-헥사메틸렌-[4-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)이미노], 및 2,4,6-트리스[N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-n-부틸아미노]-s-트리아진으로 구성된 군으로 부터 선정된다.

가장 바람직한 입체장애 아민 화합물을 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 디(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘-4-일)(3,5-디삼차부틸-4-히드록시벤질)부틸말로네이트, 1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘 및 숙신산의 중축합반응 생성물, 2,4-디클로로-6-삼차옥틸아미노-s-트리아진 및 4,4'-헥사메틸렌비스(아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)의 중축합반응 생성물, N,N',N'',N'''-테트라키스[(4,6-비스(부틸-(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)아미노)-s-트리아진-2-일]-1,10-디아미노-4,7-디아자데칸, 디-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)숙시네이트, 1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘, 폴리-{[6-삼차옥틸아미노-s-트리아진-2,4-디일][2-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)이미노-헥사메틸렌-[4-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)이미노], 또는 2,4,6-트리스[N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-n-부틸아미노]-s-트리아진이다.

하기 실시예는 본 발명을 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

[실시예 1]

5-n-도데실티오-2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸

교반기, 온도계, 질소도입구 및 증류장치를 구비한 3리터들이 삼가지 플라스크에 357.8g(1몰)의 5-클로로-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸(시바-가이기 코포레이숀사로 부터 TINUVIN 327이란 상표명으로 구입할 수 있다), 216.8g (1.05몰)의 n-도데실 머캅탄 및 600mL의 N,N-디메틸포름아미드(DMF)를 장입한다. 이어 73.9g(0.54몰)의 탄산칼륨 및 2g의 요오드화 칼륨을 부가하고 그 혼합물을 질소 분위기하, 150℃ 에서 20시간 동안 가열시킨다. 반응으로 생긴 물은 헤드 온도가 132℃에 도달할 때 까지 공비물질로서 증류제거시킨다. 150℃에서 20시간이 경과한 후, 출발 2H-벤조트리아졸은 모두 소비된다. 부분적 진공, 80 내지 100℃에서, 대부분의 DMF를 증류제거시킨다. 생성한 오일에 80℃에서 1리터의 톨루엔과 500mL의 물을 부가한다. 수성상을 제거한다. 톨루엔 용액을 1mL의 아세트산을 함유하는 500mL의 물을 사용하여 2회 세척한다. 투명 용액이 수득될 때 까지 공비증류에 의해 잔류하는 물로 거쳐 유기용액을 제거시킨다. 부분적 진공하에서 거의 대부분, 약 100mL의 툴루엔을 70℃에서 증류시킨다. 잔류물은 60℃에서 2리터의 이소프로판올을 사용하여 희석시키고 생성물 씨결정을 부가한다. 생성물을 서서히 결정화시키고 그 혼합물을 서서히 10℃로 냉각시킨다. 생성물을 여과하고 300mL의 이소프로판올을 사용하여 세척하여 융점 62 내지 64℃의 표제 화합물 490.4g(이론치의 93.6%)을 수득한다.

[실시예 2]

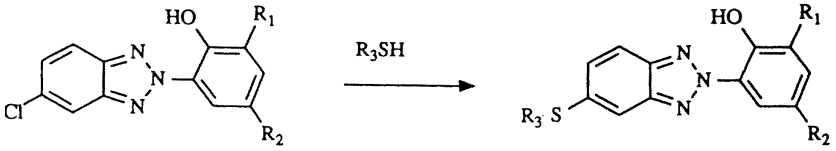
5-페닐티오-2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸

교반기, 온도계, 증류장치 및 질소도입구를 구비한 2 리터들이 삼가지 플라스크에 268.4g(0.75몰)의 5-클로로-2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 93.7g(0.825몰)의 티오페놀 및 400mL의 N,N-디메틸포름아미드(DMF)를 장입한다. 반응기중의 공기를 배기시키고 3회 질소를 충진시켜 불활성 분위기로 만든다. 상기 슬러리에 66.0g(0.825몰)의 50% 수산화 나트륨 수용액을 부가하고 또 그 혼합물을 가열환류시킨다. 이때 헤드 온도가 132℃ 또 반응온도가 150℃에 도달할 때 까지 물을 공비물질로 증류제거시킨다. 18시간 후, 출발 벤조트리아졸 화합물의 존재는 보이지 않는다(TLC를 통하여 확인됨). 감압하에서 대부분의 DMF를 80℃에서 증류제거시킨다. 잔류물에 500mL의 톨루엔 및 200mL의 물을 부가한다. 80℃에서 수분간 서서히 교반한 후, 하부 수성상을 제거한다. 200mL의 물을 2회 반복 부가하는데, 이때 두번째 부가시는 1mL의 아세트산을 함유하는 물을 부가한다. 잔류하는 물은 투명용액이 얻어질 때 까지 공비물질로 증류제거시킨다. 부분적 진공하 90℃에서 약 300mL의 톨루엔을 제거하고 그 농축물에 800mL의 이소프로판올을 부가하여 급속하게 결정화시킨다. 이 반응 혼합물을 20℃로 냉각시키고 여과한다. 담황색 결정을 250mL의 이소프로판올을 사용하여 세척하고 건조시켜 융점이 132 내지 134℃인 317g(이론치의 97.9%)의 표제 화합물을 수득한다.

이와 다르게는 표제 화합물은 다음과 같이 합성할 수 있다 :

자기교반기, 질소도입구 및 응축기를 구비한 250mL들이 원형바닥 플라스크에 3.0g(0.0084몰)의 5-클로로-2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐-2H-벤조트리아졸, 1.1g(0.020몰)의 분쇄 수산화 칼륨, 1.6ml(0.016몰)의 티오페놀, 0.135g (0.49몰)의 18-크라운-6 및 9ml의 메시틸렌을 부가한다. 이 혼합물을 4시간 동안 교반하면서 환류시킨 다음 실온으로 냉각시킨다. 아세트산 에틸 및 2 N 염산을 부가한다. 층들을 분리시키고 또 유기층을 물을 사용하여 1회 또 염수를 사용하여 1회 세척하고 마지막으로 무수 황산 마그네슘상에서 건조시킨다. 조 혼합물을 nmr($CDCl_3$)에 의해 분석하면 소망하는 표제 화합물 생성물로의 전환율을 약 15%임을 나타낸다.

[실시예 3 내지 13]



실시예 1 및 2의 일반적 방법을 이용하여 하기 화합물을 90% 이상의 수율로 수득한다.

실시예	R_1	R_2	R_3*	융점(℃)
3	H	메틸	페닐	109-111
4	삼차부틸	메틸	벤질	139-141
5	삼차부틸	메틸	페닐	131-133
6	삼차부틸	삼차부틸	n-옥틸	79-81
7	삼차부틸	삼차부틸	트리데실	수지상
8	삼차부틸	삼차부틸	헥사메틸렌(비스)	127-130
9	삼차부틸	삼차부틸	리모넨디일(비스)	수지상
10	삼차에틸	삼차옥틸	페닐	84-86
11	α-큐밀	α-큐밀	페닐	118-120
12	삼차부틸	$-CH_2CH_2COOH$	페닐	156-157
(β-카르복시에틸)				
13	삼차부틸	$-CH_2CH_2COOR_6$	페닐	오릴

(R_6은 옥틸임)

* 실시예 8 및 9의 경우는 일반식(II)중의 E를 지정함.

[실시예 13]

5-페닐티오-2-(2-히드록시-3-삼차부틸-5-(β-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸

자기 교반기, 질소도입구, 마개 및 응축기를 구비한 1 리터들이 삼가지 원형바닥 플라스크에 시바-가이기 코포레이숀이 TINUVIN 109란 상표명으로 시판하고 있는 40.77g(0.084몰)의 5-클로로-[2-히드록시-3-삼차부틸-5-(β-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 5.8g(0.042몰)의 탄산 칼륨 및 1g의 요오드화 칼륨을 부가한다. 이 혼합물을 질소 분위기하에 놓고, 210mL의 N,N-메틸포름아미즈를 급히 부가한다. 이 용액을 130 내지 140℃로 가열시키고, 10.1g(0.092몰)의 티오페놀을 주사기를 통하여 한번에 부가한다. 이 반응 혼합물을 상기 온도에서 21시간 동안 교반한 다음 실온으로 냉각시킨다. 이 혼합물을 소량의 아세트산을 사용하여 중화시키고, 아세트산 에틸 및 염수를 부가하며 층들을 분리시킨다. 수정층은 아세트산 에틸을 사용하여 2회 추출하고, 모아진 유기층들은 염수를 사용하여 2회 또 물을 사용하여 2회 세척한 다음 마지막으로 무수 황산 마그네슘 상에서 건조시킨다. 이 혼합물을 여과하고 실리카겔 플러그를 통과시킨다. 용매를 제거하여 53.8g의 황색 오일을 수득한다. 실리카겔 칼럼상에서 중압 크로마토그래피시킴으로써 오일을 정제시켜 29.7g(63%)의 표제 화합물을 투명한 황색 오일로 수득한다.

분석 :

$C_{33}H_{41}N_3O_3$에 대한 이론치 : C, 70.8; H, 7.4; N, 7.5

실측치 : C, 70.6; H, 7.8; N, 7.9

이와 유사하게, 자기 교반기, 질소 도입구, 응축기 및 딘-스타크 트랩 장치를 구비한 250mL들이 원형바닥 플라스크에 4.3g(0.0096몰)의 3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신남산, 3.4g(0.026몰)의 Exxel 8(엑손케미컬사로 부터 시판되는 옥탕올 이성질체 혼합물), 70mg의 p-톨루엔술폰산 및 20mL의 크실렌을 장입한다. 이 혼합물을 3.5시간 동안 환류시키고, 실온으로 냉각시키며 또 소량의 아세트산을 부가한다. 이 용액을 물을 사용하여 1회, 포화 중탄산 나트륨 용액을 사용하여 2회 또 염수를 사용하여 1회 세척한다. 무슨 황산 마그네슘 상에서 건조시킨 후, 감압하에서 용매를 제거하여 5.17g(이론치의 96%)의 표제 화합물을 점성의 황색 오일로 수득한다. nmr($CDCl_3$)에 의해 분석하면 표제 화합물의 구조와 일치한다.

[실시예 14]

5,5'-티오비스-[2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸]

6.4g(0.06몰)의 3-머캅토프로피온산을 2.76g의 나트륨 및 80mL의 에탄올로된 용액에 용해시킨다. 용매를 제거시키고 110mL의 N,N-디메틸아세트아미드 및 17.9g(0.05몰)의 5-클로로-2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸을 부가한다. 그 혼합물을 160 내지 165℃, 질소 분위기하에서 48시간 동안 가열시킨다. TLC로써 반응되지 않은 벤조트리아졸 출발물질이 일부 존재함을 알 수 있다. 냉각된 혼합물을

150mL의 톨루엔을 함유하는 물에 붓고 또 염산으로 증화시킨다. 톨루엔 용액을 분리시키고 또 물로 세척하며 무수 황산 마그네슘 상에서 건조시키고 여과한다. 용액을 농축시키고 또 에탄올을 사용하여 희석시킨다. 생성한 고체를 여과에 의해 단리하고 또 아세톤을 사용하여 세척하여 반응하지 않은 출발물질을 추출한다. 여과 케이크를 70℃에서 25mL의 톨루엔에 용해시키고 또 35mL의 아세톤을 부가하여 생성물을 석출시킨다. 생성한 결정을 여과하고 아세톤을 사용하여 세척하여 융점이 245 내지 246℃인 표제 화합물 6.6g을 수득한다.

3-머캅토프로피온산 대신 머캅토아세트산을 사용할 때도 동일한 생성물을 수득할 수 있다.

[실시예 15]

5-페닐티오-2-[2-히드록시-3-삼차부틸-5-(3-히드록시프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸

자기 교반기를 구비한 2 리터들이 엘렌마이어 플라스크내에든 500mL의 무수 디에틸 에테르에 수소화 리튬 알루미늄(6.0g, 0.16몰)이 현탁된 현탁액에 500mL의 무수 디에틸 에테르중에 30.1g(0.078몰)의 5-클로로-2-[2-히드록시-3-삼차부틸-5-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸이 용해된 용액을 실온에서 적가한다. 이 혼합물을 실온에서 추가로 1.5시간 더 교반한 후, 아세트산 에틸을 사용하여 과량의 수소화물을 급랭시킨다. 겔이 형성될 때 까지 물을 부가한다. 상기 혼합물을 무수 황산 마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하며, 용매를 진공에서 제거하여 융점이 105 내지 106℃인 중간체 화합물 28.7g(100% 수율)을 황색-오렌지색 고체로서 수득한다.

자기 교반기, 응축기 및 질소 도입구를 구비한 1 리터들이 원형바닥 플라스크에, 240mL의 N,N디메티로포름아미드중의 27.7g(0.077몰)의 상기 제조된 중간체 화합물, 10.6g(0.077몰)의 탄산칼륨, 1.2g의 요오드화 칼륨 및 8.48g(0.077몰)의 티오페놀을 부가한다. 예열된 오일욕(165℃)을 사용하고, 상기 혼합물을 상기 온도에서 4.5시간 동안 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 18시간 더 계속 교반한다. 반응 혼합물을 500mL의 물에 붓는다. 진한 염산을 사용하여 수성층을 중화시킨 다음 아세트산에틸을 사용하여 3회 추출한다. 모은 유기층을 IN 염산으로 2회 세척하고, 염수로 1회 세척한 다음 무수 황산 마그네슘 상에서 건조시킨다. 용매를 감압하에서 제거시켜 30.1g의 황색-오렌지색 고체를 수득한다. 조 물질을 헵탄으로 부터 재결정시켜 26.3g(79% 수율)의 표제 화합물을 황색 분말로 수득한다.

분석 :

$C_{25}H_{27}N_3O_2S$에 대한 이론치 : C, 69.3; H, 6.3; N, 9.7

실측치 : C, 69.9; H, 6.0; N, 9.7

[실시예 16]

3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신남산 기계적 교반 및 질소도입 장치를 구비한 1 리터들이 4가지 원형바닥 플라스크에 100.0g(0.258몰)의 메틸 3-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시 히드로신나메이트. 350mL의 N,N-디메틸포름아미드, 및 61.9g(0.773몰)의 50% 수산화 나트륨 수용액을 부가한다. 이 혼함물을 75 내지 80℃에서 3시간 동안 가열시키고 이때 에스테르 가수분해반응을 완료한다. 총매량의 요오드화 칼륨(5.0g)을 부가한다. 티오페놀(32.2g, 0.258몰)을 20분간에 걸쳐 부가하고 그동안 온도는 75 내지 80℃로 유지시킨다. 티오페놀을 부가하는 동안 추가의 N,N-디메틸포름아미드(200mL)를 부가하여 교반을 실행한다. 물/메탄올의 25mL 분획을 제거하고 용액을 48시간 동안 환류시킨다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 1.0L의 IN 염산 및 1.0L의 아세트산 에틸 사이에 분배시킨다. 상들을 분리시키고 유기상을 무수 황산 마그네슘 상에서 건조시키고 또 전체 부피가 500mL에 달할때 까지 감압하에서 용매를 제거한다. 여기에 200mL의 헵탄을 부가하고 그 용액을 철야로 방치해 둔다. 생성한 결정을 진공 여과에 의해 수집하고, 9 : 1의 헵탄 : 아세트산 에틸을 사용하여 세척하여 융점 154 내지 156℃를 갖는 83.5g(72% 수율)의 표제 화합물을 수득한다.

[실시예 17]

3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신남아미드

자기 교반기, 응축기 및 질소도입구를 구비한 건조 500mL들이 원형바닥 플라스크에 3.0g(0.0067몰)의 3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아홀-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신남산, 6mL의 염화 옥살릴 및 충분량의 클로로포름을 부가하여 균질 용액(약 4mL)을 수득한다. 이 용액을 1시간 동안 환류시킨 다음 실온에서 철야로 교반한다. 염화 옥살릴을 감압하에서 증류제거시켜 3.5g의 황색 고체를 수득한다. 이 고체의 IR 스펙트럼(클로로포름으로 부터 얇은 필름)은 산 염화물 중간체가 완전히 형성되어 있음(1795 cm^{-1})을 나타낸다.

자기 교반기를 구비한 500mL들이 원형 바닥 플라스크에 250mL의 무수 에탄올을 부가한다. -5℃로 냉각시킨 후, 약 1g(0.06몰)이 수집될 때 까지 암모니아 가스를 용매를 통하여 발포시킨다. 산 염화물을 암모니아 용액에 소량씩 급히 부가하여 적색 용액을 수득한다. 이 혼합물을 실온으로 가온시킨 후 철야로 교반한다. 에탄올을 감압하에서 제거하고 그 잔류물을 아세트산 에틸에 용해시킨다. 이 용액을 물(1X), 포화 탄산 나트륨(1X) 및 염수(1X)를 사용하여 세척한다. 모은 수성상을 아세트산 에틸을 사용하여 2회 추출하고 또 모은 유기층을 무수 황산 마그네슘상에서 건조시킨다. 용매를 제거하여 3.1g의 갈색 고체를 수득한다. 조 생성물을 에탄올/물로 부터 재결정시켜 융점 128 내지 130℃를 갖는 1.85g(62% 수율)의 순수한 아미드를 수득한다.

분석 :

$C_{25}H_{26}N_4O_2S$에 대한 이론치 : C, 67.2; H, 5.9; N, 12.5

실측치 : C, 66.7; H, 5.7; N, 12.3

[실시예 18]

3-[3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일옥시]-2-히드록시프로필 메타크릴레이트 및 2-[3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일옥시]-3-히드록시프로필 메타크릴레이트의 이성질체 혼합물

자기 교반기를 구비한 250mL들이 원형바닥 플라스크에 20.0g(0.0447몰)의 3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신남산, 0.20g의 4-메톡시페놀, 1.50g의 테트라부틸암모늄 브로마이드, 6.60g(0.0460몰)의 글리시딜 메타크릴레이트 및 150mL의 톨루엔을 부가한다. 교반되는 혼합물을 6시간 동안 환류시킨다. 실온으로 냉각시킨 후 혼합물을 물(1X)을 사용하여 세척하고 그 용매를 진공에서 제거시켜 27.3g(100% 수율)의 표제 화합물을 담황색 점성 오일로서 수득한다. nmr에 의해 분석하면 생성물이 이성질체 A 및 B의 혼합물임을 나타낸다(A:B 78:22).

분석 :

$C_{32}H_{35}N_3O_6S$에 대한 이론치 : C, 65.2; H, 6.0; N, 7.1.

실측치 : C, 66.9; H, 6.6; N, 6.5.

상기 실시예의 이성질체 혼합물은 아조 자유 라디칼 촉매 존재하에서 부가중합반응되어 부수하는 치환된 5-페닐티오-벤조트리아졸-2-일 잔기를 함유하는 메타크릴레이트 공중합체를 제공한다.

화학선의 악영향에 노출되어 분해되기 쉬운 유기물질에 유효 안정량의 상기 공중합체를 혼입함으로써 안정화된 조성물을 수득한다.

[실시예 19]

5페피닐티오-2-{2-히드록시-3-삼차부틸-5-[2-(ω-히드록시옥타(에틸렌옥시)-카르보닐에틸]페닐}-2H-벤조트리아졸 및 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21-헵타옥사트리코실메틸렌 비스-[3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트 자기

교반기, 질소 도입구, 응축기 및 딘-스타크 트랩을 구비한 250ml들이 원형바닥 플라스크에 4.43g(0.01몰)의 3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신남산, 8.0g(0.027몰)의 일반식 $H(OCH_2CH_2)_wOH$의 폴리에틸렌 글리콜(쉘 케미컬 컴패니사 제품으로 평균 분자량이 300인 PEG 300, 이때 w는 4 내지 11이고 평균 약 7 또는 8일), 70mg의 p-톨루엔술폰산 및 20mL의 크실렌을 도입한다. 이 혼합물을 23시간 동안 환류시킨 다음 실온으로 냉각시킨다. 아세트산 에틸을 부가하고 그 용액을 포화 탄산나트륨을 사용하여 3회 또 염수를 사용하여 1회 세척한다. 유기층을 분리시키고 또 무수 황산 마그네슘 상에서 건조시킨다. 용매를 감압하에서 제거하여 6.36g(100%)의 표제 화합물 50/50 혼합물을 점성의 황색 오일로 수득한다. nmr($CDCl_3$)에 의해 분석하면 소망하는 표제 화합물의 구조와 일치한다.

w가 4 내지 11인 혼합물인 다를 생성물은 표제 화합물과 관련이 있고 또 상기 실시예의 과정에 따라 제조할 수 있다. 상술한 화합물은 ω-히드록시-폴리(에틸렌옥시)-3-(5-페닐티오-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트; 및 폴리(에틸렌옥시)비스[3-(5-페닐티오-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트)로서 표시된다.

[실시예 20]

치환된 5-티오벤조트리아졸 UV 흡수제의 스펙트럼 특성

하기 표는 다수의 2H-벤조트리아졸 UV 흡수제의 최대 흡광도, 몰 흡광계수 및 비흡광계수를 나타낸다. 시판되는 벤조트리아졸 UV 흡수제, 2-[2-히도록시-3,5-디-α,α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 다수의 본 발명의 5-티오 치환된 화합물을 시험한다. 각 시료의 농도는 20mg/L로 동일하다. 티오 화합물의 363 내지 365 nm에서의 최대 흡광도는 적색 이동, 즉 342 nm에서 최대흡광도(ϵ 15,500)를 갖는 시판되는 대조용에 비하여 20 nm 정도 가시광선 쪽으로 이동한다. 티오 치환된 본 발명의 화합물의 물 흡광계수는 대조용 화합물의 최대 흡광도 보다 훨씬 크다.

벤조트리아졸 자외선 흡수제의 최대 흡광도 및 몰 흡광계수

화합물	nm	몰 ϵ	nm	몰 ϵ
대조용*	302	(15,200)	342	(15,500)
실시예 1	307	(8,700)	365	(23,300)
실시예 2	310	(8,400)	365	(22,300)
실시예 3	294	(8,900)	365	(23,700)
실시예 4	311	(8,900)	365	(22,900)
실시예 5	309	(9,200)	366	(22,800)
실시예 6	310	(8,900)	366	(33,400)
실시예 8	310	(16,800)	365	(43,200)
실시예 9	318	(16,700)	363	(15,700)
실시예 10	312	(10,000)	367	(22,900)
실시예 11	309	(9,700)	366	(24,000)

실시예 14 310 (19,800) 369 (41,700)

* 대조용은 2-[2-히드록시-3,5-디-(α,α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸임.

[실시예 21]

본 발명의 신규 UV 흡수제는 비교적 장파장의 UV광에 대하여 민감한 물질을 보호 하는데 특히 효과적이다. 이는 많은 방향족 계를 포함한다. 자동차 및 기타 공업용도에서 중요한 프라이머인 에폭시 수지가 중요한 예이다. 광은 자동차의 투명하도에 침투하여 프라이머/하도 계면에 있는 하도를 파괴한다. 이것은 상도 접착력 상실에 기인한 것이지만, 상도 그 자체는 탁월한 상태로 있을 수 있다. 고 습도에 노출시키면 박리현상이 일어난다.

시판되고 있는 고 고형분의 열경화성 아크릴 멜라민 투명도료의 1.8 내지 2.0mil(0.046 내지 0.051mm) 두께의 필름을 어드밴스 코팅 테크놀로지 인코포레이트 사 제품인 4×12(10.16cm × 30.48cm) UNIPRIME 판넬상에 직접 도포함으로써 시판중인 에폭시 프라이머를 함유하고 음극증착에 의해 도금된 강철 시험 판넬을 제조한다. 이 코팅된 판넬을 250°F(121℃)에서 30분간 고온건조시킨다. 공기조절실에서 1주간 저장한 후, 코팅된 판넬을 플로리다에서 SAE J1976에 따라 5° 사우쓰 블랙 박스내에서 55일간 노출시킨다. 이 판넬은 56MJ/㎡의 자외선 복사선을 받는다. 안정화되지 않은 대조용 판넬은 외부에서 노출되는 동안 박리되며 다음 시험에 처리될 수 없다. 잔류하는 판넬을 QCT 습도 캐비넷(Q-판넬 컴패니 제품)중 100% 상대습도 및 100℃에서 방치하고 탈색과 박리에 대해 매일 조사한다. 그 결과를 하기 표에 나타낸다.

전기피복 프라이머 위로 도포된 고 고형분 열경화성 아크릴 투명도료를 55일간 플로리다에서 옥외 노출한 후의 내습성

실시예 화합물 3중량%	1일	2일	3일	4일
안정화되지 않음	플로리다에서 노출되는 동안 박리됨			
UVA 1*	8, 조밀함	박리됨	--	--
UVA 2*	8, 조밀함	박리됨	--	--
UVA 3*	박리됨	--	--	--
실시예 1	없음	없음	없음	없음
실시예 2	없음	없음	없음	없음
실시예 3	없음	없음	없음	없음
실시예 6	없음	없음	없음	없음
실시예 11	없음	없음	없음	없음

*UVA 1은 2-(2-히드록시-3,5-디삼차아밀페닐)-2H-벤조트리아졸.

UVA 2는 2-[2-히드록시-3,5-디-(α,α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸.

UVA 3은 2-[2-히드록시-3-삼차부틸-5-(2-ω-히드록시-옥타(에틸렌옥시)카르보닐)에틸페닐]-2H-벤조트리아졸임.

습도에 노출한 지 4일 후, 3중량%의 실시예 1, 2, 3, 6 또는 11의 화합물에 의해 안정화된 투명 피복을 함유하는 판넬을 ASTM D-3359에 따라 접착력에 대해 시험한다. 모든 판넬은 3-4B 등급을 나타낸다. 5B는 접착력의 손실이 전혀 없음을 나타내고 또 0B는 65% 이상의 접착력 손실을 나타낸다.

상기 결과는 근 가시광선 영역에서 향상된 흡광도를 갖는 본 발명의 벤조트리아졸이 태양광 및 높은 습도 조건에 장시간 노출되면 박리되는 자동차 코팅을 보호하는데 특히 효과적이라는 것을 나타낸다.

[실시예 22]

전기피복 프라이머 위에 직접 도포된 자외선 흡수제 함유 고 고형분 투명도료의 박리 저항성.

어드밴스 코팅 테크놀로지 인코포레이트 사 제품인 4×12(10.16cm×30.48cm)UNIPRIME 판넬상에 소정량의 시험 UV 흡수제를 함유하는 시판중인 고형분의 열경화성 아크릴 멜라민 투명도료의 1.8 내지 2.0 mil(0.046 내지 0.051mm)두께의 필름을 직접 도포하여 에폭시 프라이머를 함유하고 음극전착에 의해 도금

된 강철 시험 판넬을 제조한다. 이 코팅된 판넬을 250°F(121℃)에서 30분간 고온건조시킨다. 공기조절실에서 1주간 저장한 후, 코팅된 판넬을 플로리다에서 SAE J-1976에 따라 5° 사우쓰 블랙 박스내에서 노출시킨다. 판넬이 박리되는가에 대해 7일 마다 평가하고 판넬의 10%이상에서 박리가 현저하면 효과가 없는 것으로 본다. 플로리다 옥외에서 행한 노출의 결과를 하기 표에 나타낸다.

UV 흡수제	UV 흡수제의 중량%	박리할 때 까지 걸린 일수
없음	--	7
UVA-4*	1.0	38
UVA-4*	3.0	56
실시예 13	1.0	34
실시예 13	3.0	97

*UVA-4는 2-{2-히드록시-3-삼차부틸-5-[2-(옥틸옥시카르보닐)에틸]페닐}-2H-벤조트리아졸임.

[실시예 23]

전기피복 프라이머 위에 직접 도포된 자외선 흡수제 함유 고 고형분 열경화성 투명도료의 박리 저항성.

어드밴스 코팅 테크놀로지 인코포레이트 사 제품인 4×12(10.16cm×30.48cm) UNIPRIME 판넬상에 소정량의 시험 UV 흡수제를 함유하는 시판중인 고 고형분의 열경화성 아크릴 멜라민 투명도료의 1.8 내지 2.0 mil(0.046 내지 0.051mm) 두께의 필름을 직접 도포하여 에폭시 프라이머를 함유하고 음극전착에 의해 도금된 강철 시험 판넬을 제조한다. 이 코팅된 판넬을 250°F(121℃)에서 30분간 고온건조시킨다. 공기조절실에서 1주간 저장한 후, 코팅된 판넬을 플로리다에서 SAE J-1976에 따라 5° 사우쓰 블랙 박스내에서 노출시킨다. 판넬이 박리되는가에 대해 7일 마다 평가하고 판넬의 10% 이상에서 박리가 현저하면 효과가 없는 것으로 본다. 플로리다 옥외에서 행한 노출의 결과를 하기 표에 나타낸다.

UV 흡수제	UV 흡수제의 중량%	박리할 때 까지 걸린 일수
없음	--	19
UVA-4*	2.0	101
실시예 2	2.0	>228

*UVA-4는 2-{2-히드록시-3-삼차부틸-5-[2-(옥틸옥시카르보닐)에틸]페닐}-2H-벤조트리아졸임.

[실시예 24]

3-[3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신하모일옥시]-2-히드록시프로필 메타크릴레이트 및 2-[3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일옥시]-3-히드록시프로필 메타크릴레이트의 이성질체 혼합물의 공중합체

실시예 18에서 제조된 메타크릴레이트 단량체의 이성질체 혼합물을 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)존재 하에서 톨루엔에 용해시키고 80℃로 가열시키면 상응하는 상기 표제 메타크릴레이트 공중합체가 수득된다.

[실시예 25]

23.5%의 부틸 아크릴레이트, 27%의 부틸 메타크릴레이트, 30%의 2-하드록시 아크릴레이트, 15%의 스티렌, 3%의 아크릴산 및 1.5%의 실시예 18에서 제조된 이성질체 메타크릴레이트 단량체(모두 중량%임)를 포함하는 단량체 조성물 그리고 0.4phr의 삼차아밀 퍼옥시-0-(2-에틸헥실)모노퍼옥시 카르보네이트 개시제를 환류되는 크실렌중에서 중합시켜 적합한 분자량을 갖는 안정화된 아크릴 폴리올 공중합체를 형성한다.

[실시예 26]

실시예 25에서 제조한 아크릴 폴리올 공중합체를 표준 아크릴-멜라민 배합물에 부가하면, 20° 광택값이 우수하고 화학선에 의한 분해에 대해 탁월성 내성을 갖는 안정화된 열경화성 아크릴 에나멜이 수득된다.

[실시예 27]

실시예 25에서 제조한 아크릴 폴리올 공중합체를 표준 2성분 아크릴 우레탄 재마무리 코팅 조성물에 부가하면, 20° 광택값이 탁월한 마무리제가 수득된다.

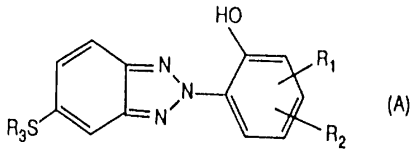
[실시예 28]

실시예 25에서 제조한 아크릴 폴리올 공중합체를 은 메탈릴 아크릴 알키드 에나멜에 부가하면, 60° 광택값이 탁월한 에나멜이 수득된다.

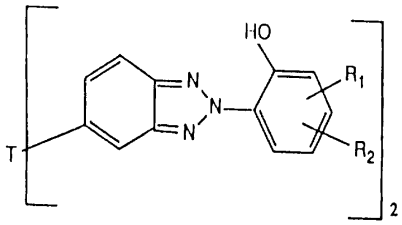
(57) 청구의 범위

청구항 1

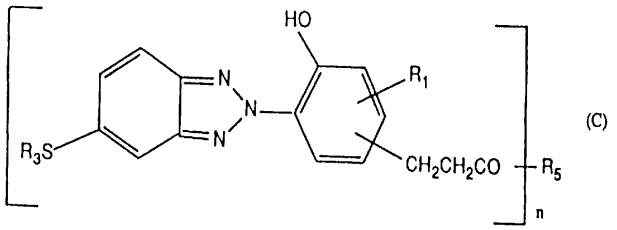
하기 일반식 (A), (B) 또는 (C)의 화합물:



(A)



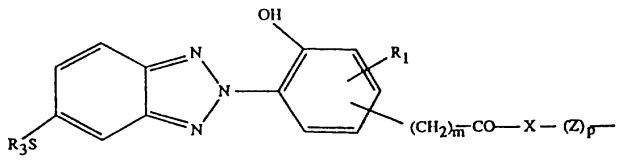
(B)



(C)

상기식에서, R_1은 수소, 1 내지 24개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 2 내지 18개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알켄일, 5 내지 12 개 탄소원자를 갖는 시클로알킬 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 페닐알킬이고, R_2는 1 내지 24개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 2 내지 18개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알켄일, 5 내지 12 개 탄소원자를 갖는 시클로알킬 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 페닐알킬, 히드록시, $-OR_4$ 이고, 이때 R_4 는 1 내지 24개 탄소 원소를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬이고: 또는 한개 이상의 -OH, $-OCO-R_{11}$, $-OR_4$, -NCO 또는 $-NH_2$ 기 또는 이들의 혼합물로 치환된 상기 알킬; 또는 한개 이상의 -O-, -NH-또는 $-NR_4$-기 또는 이들의 혼합물로 중간에 포함하며 비치환되거나 또는 한개 이상의 -OH, $-OR_4$ 또는 $-NR_2$- 기 또는 이들의 혼합물에 의해 치환된 상기 알킬 또는 알켄일이거나; 또는 R_2 는 $-(CH_2)m-CO-X-(Z)p-Y-R_{15}$ 이고,

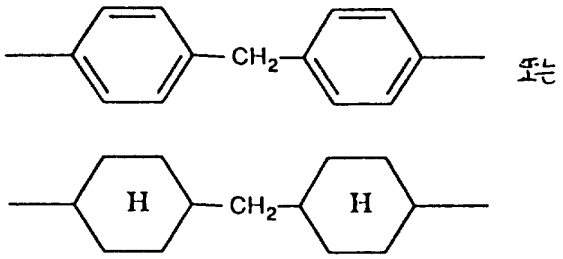
이때, X는 -O- 또는 $-N(R_{16})$-이고, Y 은 -O- 또는 $-N(R_{17})$-이며, Z은 C_2-C_{12} 알킬렌, 중간에 한개 내지 세개의 질소원자, 산호원자 또는 이들의 혼합물을 포함하는 C_4-C_{12} 알킬렌이거나, 또는 각각 히드록시기에 의해 치환된 C_3-C_{12}알킬렌, 부티렌, 부틴일렌, 시클로헥실렌 또는 페닐렌이고, m은 0, 1 또는 2이고, p는 1이거나, 또는 p는 X 및 Y 가 각각 $-N(R_{16})$- 및 $-N(R_{17})$-일 때 0이며, R_{15}는 $-CO-C(R_8)=C(H)R_{19}$ 기이거나, 또는 Y 가 $-N(R_{17})$- 이면, R_{17}과 합쳐져서 -CO-CH=CH-CO- 기를 형성하고, 이때, R_{18}은 수소 또는 메틸이고, 또 R_{19}는 수소, 메틸 또는 $-CO-X-R_{20}$ 이며, 이때. R_{20} 은 수소, C_1-C_{12}알킬 또는 하기 구조식



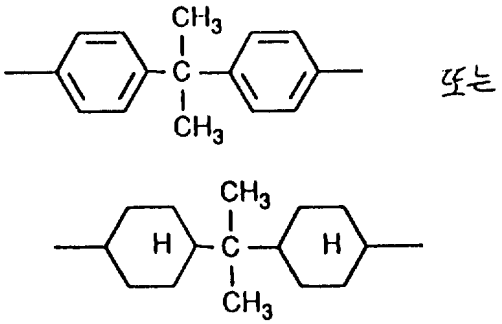
의 기이며, 이때 기호 R_1, R_3, X, Z, m 및 p는 상기 정의된 의미를 갖고, 또 R_{16} 및 R_{17} 은 서로 독립해서 수소, C_1-C_{12} 알킬, 중간에 1 내지 3개의 산소원자를 포함하는 C_3-C_{12}알킬이거나, 또는 시클로헥실 또는 C_7-C_{12} 아르알킬이며, 또 R_{16} 은 Z이 에틸렌인 경우 R_{17}합쳐져서 에틸렌을 형성하고,

n은 1 또는 2 이며, n 이 1 이면, R_5은 Cl, OR_6 또는 NR_7R_8 이거나, 또는, R_5 는 $-PO(OR_{12})_2$, $-OSI(R_{11})_3$ 또는 $-OCO-R_{11}$ 이거나, 또는 중간에 -O-, -S- 또는 $-NR_{11}$ 을 포함하고 또는 비치환되거나 또는 -OH 또는 $-OCO-R_{11}$ 에 의해 치환된 직쇄 또는 측쇄의 C_1-C_{24} 알킬, 비치환되거나 또는 -OH 에 의해 치환된 C_5-C_{12} 시클로알킬, 비치환되거나 또는 -OH에 의해 치환된 직쇄 또는 측쇄 C_2-C_{18}알켄일, C_7-C_{15}아르알킬,

$-CH_2-CHOH-R_{13}$ 또는 글리시딜이며, R6은 수소, 비치환되거나 또는 한개 이상의 OH, OR_4 또는 NH_2기에 의해 치환된 직쇄 또는 측쇄의 C_1-C_{24} 알킬이거나, 또는 $-OR_6$은 $-(OCH_2CO_2)_wOH$ 또는 $-(OCH_2CH_2)_w\ OR_{21}$이고, 이때, w는 1 내지 12이고 또 R_{21}은 1 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬이고, R_7 및 R_8 은 독립해서 수소, 1 내지 18개 탄소원자를 갖는 알킬, 중간에 한개 이상의 -O-, -S- 또는 $-NR_{11}-$ 를 포함하는 직쇄 또는 측쇄의 C_3-C_{18} 알킬, C_5-C_{12} 시클로알킬, C_6-C_{14} 알릴 또는 C_1-C_{13} 히드록시알킬이거나, 또는 R_7 및 R_8 은 N 원자와 합쳐져서 피롤리딘, 피페라딘, 피페라진 또는 모르폴린 고리를 형성하며, n 이 2 이면, R_5 는 2가 라디칼 $-O-R_9-O-$ 또는 $-N(R_{11})-R_{10}-N(R_{11})-$ 중의 하나이고, R_9 은 C_2-C_8 알킬렌, C_4-C_8 알켄일렌, C_4 알킬일렌, 시클로헥실렌, 중간에 -O- 또는 $-CH_2-CHOH-CH_2-O-R_{14}-O-CH_2-CHOH-CH_2-$ 를 포함하는 직쇄 또는 측쇄의 C_4-C_{10} 알킬렌이며, R_{10}은 중간에 -O-, 시클로헥실렌, 또는



를 포함할 수 있는 직쇄 또는 측쇄의 C_2-C_{12} 알킬렌이거나, 또는 R_{10} 및 R_{11} 은 2개의 질소원자와 합쳐져서 피레라진 고리를 형성하며, R_{14} 는 직쇄 또는 측쇄의 C_2-C_8 알킬렌. 중간에 -O- , 시클로헥실렌, 아릴렌 또는

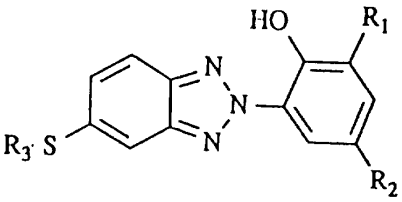


를 포함하는 직쇄 또는 측쇄의 C_4-C_{10} 알킬렌이고, 이때, R_7 및 R_8 은 독립해서 수소, 1 내지 18개 탄소원자를 갖는 알킬이거나, 또는 R_7 및 R_8 은 합쳐져서 4 내지 6개 탄소원자를 갖는 알킬렌,
3-옥사펜타메틸렌, 3-이미노펜타메틸렌 또는 3-메틸이미노펜타메틸렌을 형성하며, R_{11} 은 수소, 직쇄 또는 측쇄의 C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_{12} 시클로알킬, 직쇄 또는 측쇄의 C_3-C_8 알켄일, C_6-C_{14} 아릴 또는 C_7-C_{15} 아르알킬이고, R_{12} 은 직쇄 또는 측쇄의 C_1-C_{18} 알킬, 직쇄 또는 측쇄의 C_3-C_{18} 알켄일, C_5-C_{10} 시클로알킬, C_6-C_{16} 아릴 또는 C_7-C_{15} 아르알킬이며, R_{13}은 H, $-PO(OR_{12})_2$ 에 의해 치환된 직쇄 또는 측쇄의 C_1-C_{18} 알킬, 비치환되거나 또는 OH, C_7-C_{15} 아르알킬 또는 $-CH_2OR_{12}$에 의해 치환된 페닐이고, R_3 은 1 내지 20개 탄소원자를 갖는 알킬, 3 내지 18개 탄소원자를 갖는 알켄일, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬, 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 페닐알킬, 6 내지 10개 탄소원자를 갖는 아릴 또는 1 내지 4개 탄소원자를 갖는 1 또는 2개의 알킬에 의해 치환된 상기 아릴 또는 퍼플로오로알킬 잔기가 6 내지 16개 탄소원자를 갖는 1, 1, 2, 2-테트리히드로퍼플루오로알킬이며, T 는 -S-, -S-S- 또는 -S-E-S 이며, 이때, E 는 2 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬렌, 5내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬렌, 또는 중간에 또는 말단에 시클로헥실렌을 포함하는 8 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬렌이고, 또

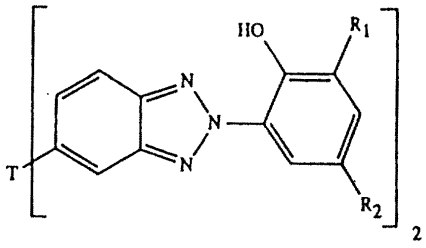
단, R1 이 이차부틸이고 또 R2 가 삼차부틸이면, R3 은 메틸이 아니다.

청구항 2

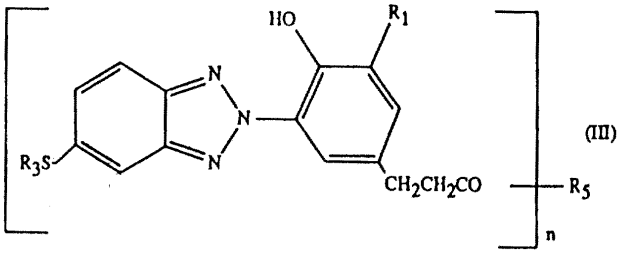
제1항에 있어서, 하기 일반식(I), (II) 또는 (III)의 화합물:



(I)



(II)



(III)

상기 식에서, R_1 은 수소, 1내지 24개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 페닐알킬이고, R_2 은 1내지 24개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 페닐알킬; 1개 이상의 -OH, $-OR_4$ 또는 $-NH_2$ 기에 의해 치환된 상기 알킬이고, 이때, R_4 는 1 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬이며; 또는 R_2 는 $-CH_2CH_2COR_5$ 이고, 이때, R_5 는 $-OR_6$ 또는 $-NH_2$ 이고; R_6은 수소 또는 1 내지 24개 탄소원자를 갖는 알킬; 또는 1개 이상의 -OH기에 의해 치환된 상기 알킬이거나; 또는 $-OR_6$ 은 $-(OCH_2CH_2)wOH$ 또는 $-(OCH_2CH_2)wOR_{21}$ 이고 이때, w는 1 내지 12 이고 또 R_{21} 은 1 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬이거나; 또는 R_2 는 $-(CH_2)m-CO-X-(Z)p-Y-R_{15}$이고, 이때, X 및 Y 는 -O-이고, Z 는 히드록시기에 의해 치환된 3 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬렌이며, R_{15}은 $-CO-C(R_{18})=CH_2$ 기이고, 이때 R_{18} 은 수소 또는 메틸이며, m은 0, 1 또는 2이며, 또 p는 1 이고, R_3은 1 내지 20개 탄소원자를 갖는 알킬, 3 내지 18개 탄소원자를 갖는 알켄일, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬, 7내지 15개 탄소원자를 갖는 페닐알킬, 6 내지 10개 탄소원자를 갖는 아릴 또는 1 내지 4개 탄소원자를 갖는 1 내지 2개의 알킬기에 의해 치환된 상기 아릴이며, R_5은 n이 1 이며, Cl, $-OR_6$,또는 $-NR_7R_8$이고, 이때 R_6은 수소 또는 1 내지 12개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄의 알킬이고, R_7 및 R_8은 독립해서 수소, 1 내지 18개 탄소원자를 갖는 알킬, 5 내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬, 6 내지 14개 탄소원자를 갖는 아릴 또는 1 내지 3 개 탄소원자를 갖는 히드록시알킬이거나, 또는 $-OR_6$은 $-(OCH_2CH_2)wOH$이고, 이때 w는 1 내지 12이며, T는 -S-, -S-S- 또는 -S-E-S 이며, 이때, E 는 2 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬렌, 5내지 12개 탄소원자를 갖는 시클로알킬렌, 또는 중간 또는 말단에 시클로헥실렌을 포함하는 8 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬렌이고, 또

단, R_1 이 이차부틸이고 또 R_2 가 삼차부틸이면, R_3 은 메틸이 아니다.

청구항 3

제 2항에 있어서, R_1 은 수소, 3 내지 12개 탄소원자를 갖는 측쇄알킬, 시클로헥실 또는 7 내지 9개 탄소원자를 갖는 페닐알킬이고, R_2는 1내지 12개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 또는 한개 이상의 -OH기에 의해 치환된 상기 알킬이거나; 또는 R_2 는 시클로헥실 또는 7 내지 9개 탄소원자를 갖는 페닐알킬이거나; 또는 R_2는 $-(CH_2)m-CO-X-(Z)p-Y-R_{15}$이고, 이때, X 및 Y 는 -O-이고, Z 는 히드록시기에 의해 치환된 3 내지 8개 탄소원자를 갖는 알킬렌이며, R_{15}은 $-CO-C(R_{18})=CH_2$ 기이고, 이때 R_{18} 은 수소 또는 메틸이며, m은 2이고, 또 p는 1 이며, R_3은 1 내지 18개 탄소원자를 갖는 알킬, 알릴, 시클로헥실, 7 내지 9개 탄소원자를 갖는 페닐알킬, 페닐 또는 한개 또는 2개의 메틸기에 의해 치환된 페닐이고, R_5는 n이 1이면, $-OR_6$ 또는 $-NR_7R_8$ 이고, 이때 R은 수소 또는 1 내지 12개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄의 알킬이고, R_7 및 R_8 은 독립해서 수소, 1 내지 8개 탄소원자를 갖는 알킬, 1 내지 3개 탄소원자를 가는 히드록시알킬이거나, 또는 $-OR_6$ 은 $-(OCH_2CH_2)wOH$이고, 이때 w는 1 내지 12이며, T 는 -S- 또는 -S-E-S 이고, 이때, E 는 2 내지 6개 탄소원자를 갖는 알킬렌, 6내지 8개 탄소원자를 갖는 시클로알킬렌, 또는 중간에 시클로헥실렌을 포함하는 8 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬렌인 화합물.

청구항 4

제2항에 있어서, R_1은 수소, 4 내지 8개 탄소원자를 갖는 측쇄 알킬, 시클로헥실, 벤질, α-메틸벤질 또는 α, α-디메틸벤젠이고, R_2는 1내지 8개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬, 또는 한개 이상의 -OH기에 의해 치환된 상기 알킬이거나; 또는 R_2 는 시클로헥실, 벤질, α-메틸벤질 또는 α,α-디메틸벤질이거나; 또는 R_2는 $-(CH_2)m-CO-X-(Z)p-Y-R_{15}$이고, 이때, X 및 Y 는 -O-이고, Z 는 히드록시기에 의해 치환된 3 내지 8개 탄소원자를 갖는 알킬렌이며, R_{15}은 $-CO-C(R_{18})=CH_2$ 기이고, 이때 R_{18} 은 수소 또는 메틸이며, m 은 2이고 또 p는 1 이며, R_3은 페닐이거나, 또는 R_3은 4 내지 14개의 탄소원자를 갖는 알킬 또는 벤질이며, R_5는 n이 1이면, $-OR_6$ 또는 $-NR_7R_8$ 이고, 이때 R_6은 수소 또는 4 내지 12개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄의 알킬이고, R_7 및 R_8 은 독립해서 수소 또는 1 내지 4개 탄소원자를 갖는 알킬 또는 1 내지 4개 탄소원자를 갖는 알킬이거나, 또는 $-OR_6$은 $-(OCH_2CH_2)_wOH$이고, 이때 w는 4 내지 12이며, T 는 -S- 또는 -S-E-S 이며, 이때, E 는 4 내지 6개 탄소원자를 갖는 알킬렌, 6내지 8개 탄소원자를 갖는 시클로알킬렌, 또는 디히드로리모넨디일인 화합물.

청구항 5

제2항에 있어서,

(a) 5-n-도데실티오-2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸; (b) 5-페닐티오-2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸; (c) 5-페닐티오-2-(2-히드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸; (d) 5-벤질티오-2-(2-히드록시-3,-삼차부틸-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸; (e) 5-페닐티오-2-(2-히드록시-3-삼차부틸-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸; (f) 5-n-옥틸티오-2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸; (g) 5-n-트리데실티오-2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸; (h) 5,5'-(1,8-디티아옥탄-1,8-디엘)비스[2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸]; (i) 5, 5'-(디티아디히드로리모넨디일)비스[2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸; (j) 5-페닐티오-2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸; (k) 5-페닐티오-2-(2-히드록시-3,5-디-α-큐밀페닐)-2H-벤조트리아졸; (l) 5,5'-티오비스[2-(2-히드록시-3,5-디삼차부틸페닐)-2H-벤조트리아졸]; (m) 5-페닐티오-[2-(2-히드록시-3-삼차부틸-5-(β-카르복시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸; (n) 5-페닐티오-2-[2-(2-히드록시-3-삼차부틸-5-(β-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸; (o) 5-페닐티오-2-{2-히드록시-3-삼차부틸-5-[2-(ω-히드록시옥타(에틸렌옥시)-카르보닐에틸]페닐}-2H-벤조트리아졸; (p) 5-페닐티오-[2-(2-히드록시-3-삼차부틸-5-(3-히드록시프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸; (q) 3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신남산; (r) 3-(5-페닐티오-2H-벤조틀리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신남산아미드; (s) 3-[3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일옥시]-2-히드록시프로필 메타크릴레이트 및 2-[3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일옥시]-3-히드록시프로필메타크릴레이트의 이성질체 혼합물; (t) ω-히드록시-폴리(에틸렌옥시)-3-(5-페닐티오-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트; 및 (u) 폴리(에틸렌옥시)비스[3-(5-페닐티오-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트)인 화합물.

청구항 6

(a)화학선의 악영향에 노출됨으로 인하여 분해되기 쉬운 유기물질, 및 (b) 유효 안정량의 제1항에 따른 일반식(A), (B) 또는 (C)의 화합물을 포함하는 안정화된 조성물.

청구항 7

제6하에 있어서, 유기물질이 합성 수지인 조성물.

청구항 8

제 6항에 있어서, 유기물질이 무기 및/ 또는 유기 안료를 함유하는 하부수지층과 상부 투명수지층으로 구성된 코팅계이고, 또 (b) 상부수지층 또는 하부수지층중의 하나 또는 양쪽 수지층에 존재하는 유효 안정량의 일반식(A), (B) 또는 (C)의 화합물을 포함하는 안정화된 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상부 또는 하부 수지층 또는 양쪽 층에 벤조페논, 벤조트리아졸, 시아노아크릴산 유도체, 히드록시아릴-s-트리아진, 유기 니켈 화합물 및 옥사닐리드로 구성된 군으로부터 선정된 UV 흡수제를 추가로 함유하는 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서, 상부 또는 하부 수지층 또는 양쪽 층에 유효안정량의 페놀성 산화방지제, 입체 장애 아민, 포스파이트 또는 포스포나이트를 추가로 더 함유하는 조성물.

청구항 11

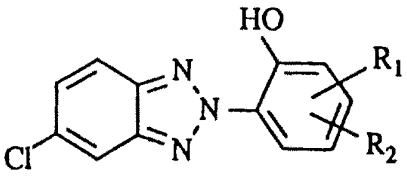
3-[3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일옥시]-2-히드록시프로필 메타크릴레이트 및 2-[3-(5-페닐티오-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-삼차부틸-4-히드록시히드로신나모일옥시]-3-히드록시프로필메타크릴레이트의 이성질체 혼합물의 부가중합반응으로 수득한 메타크릴레이트 공중합체.

청구항 12

(a) 화학선의 나쁜 영향에 노출되어 분해되기 쉬운 유기물질, 및 (b) 제11항에 따른 유효안정량의 공중합

체를 포함하는 안정화된 조성물.

청구항 13



다음 구조식 의 5-할로-치환된 화합물을 비양성자성 용매중, 30 내지 200℃의 온도에서 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 산화물, 탄산염 또는 수산화물 존재하에서 일반식 R_3H 의 지방족 페닐알킬 또는 방향족 머캅탄과 반응시키는 것을 포함하는 제1항에 따른 일반식(A)의 화합물의 제조방법; 상기식에서 , R_1, R_2 및 R_3 은 제1항에 정의한 바와 같다.

청구항 14

제2항에 있어서, R_1이 수소, 4 내지 8 개 탄소원자를 갖는 측쇄 알킬 또는 7 내지 9 탄소원자를 갖는 페닐알킬이고, R_2 는 4 내지 8개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 한개의 -OH 기에 의해 치환된 상기 알킬; 또는 7 내지 9개 탄소원자를 갖는 페닐알킬이고나; 또는 R_2 는 $-(CH_2)m-CO-X-(Z)p-Y-R_{15}$ 이고, 이때, X 및 Y 는 -O- 이고, Z는 히드록시기에 의해 치환된 3 내지 8개 탄소원자를 갖는 알킬렌이며, R_{15} 은 $-CO-C(R_{18})=CH_2$ 기이고, 이때 R_{18} 은 수소 또는 메틸이며, m은 2이고 또 p는 1이며, R_3 은 페닐, 4 내지 14개 탄소원자를 갖는 알킬 또는 밴질이고, R_5 는, n이 1이면, $-OR_6$ 이고, 이때 R_6은 수소 또는 4 내지 12개 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄의 알킬이고, 또는 $-OR_6$ 은 $-(OCH_2CH_2)wOH$ 이고, 이때 w는 4내지 12 이며, T는 -S- 또는 -S-E-S-이고, 이때, E는 4내지 6개 탄소원자를 갖는 알킬렌, 6 내지 8개 탄소원자를 갖는 시클로알킬렌 또는 디히드로리모넨디일인 화합물.