(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 77/38
C08G 77/14

(45) 공고일자 1995년04월25일
(11) 공고번호 특1995-0004067

(21) 출원번호	특1989-0013342	(65) 공개번호	특1990-0014469
(22) 출원일자	1989년09월16일	(43) 공개일자	1990년10월23일

(30) 우선권주장 330811 1989년03월30일 미국(US)

(71) 출원인 유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 캄파니 인코포레이티드, 티모시 엔. 비숍
미합중국 코넥티컷 06817 댄버리 오올드 리지버리 로드 39

(72) 발명자 조오지 노리스 포스터
미합중국 뉴저지 08804 블룸스버리 터키 힐 로드 250
허버트 유엘 페티
미합중국 코넥티컷 06801 베텔 윈스톱 로드 7
찰스 헨리 블레빈스 2세
미합중국 뉴욕 12508 베이컨 와싱톤 에비뉴 142

(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 이하연 (책자공보 제3948호)

(54) 카보닐옥시-함유 결합을 통해 실리콘 원자에 연결되는 입체적으로 장해된 펜던트 페놀 잔기를 포함하는 폴리실록산

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

카보닐옥시-함유 결합을 통해 실리콘 원자에 연결되는 입체적으로 장해된 펜던트 페놀 잔기를 포함하는 폴리실록산

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 실록산 쇄에 결합되는 입체적으로 장해된 펜던트(pendant) 페놀 잔기를 갖는 특정 폴리실록산에 관한 것이다. 이들 화합물은 일반식 MD×D'yM으로 나타낼 수 있으며, 합성 중합체 조성물을 안정화시키기 위해 사용할 수 있다.

합성 중합체가 지니는 빈번한 문제점 중의 하나는 광, 열 및 대기 조건에 노출시의 불안정성이며, 이는 벤질 및 색 변화를 일으킨다. 수년에 걸쳐, 중합체에 혼합되어 문제점을 완화시키는 많은 첨가제가 개발되었으며, 중합체성 생성물의 수명을 연장시키는 새로운 물질에 대한 연구가 현재도 계속되고 있다. 상기 유해한 조건 외에, 많은 중합체는 합성 중합체 섬유, 필름 또는 다른 제품에 대해 역작용을 끼칠 수 있는 금속 촉매 잔유물을 포함한다.

천연 및 합성 물질의 분해를 방지하거나 억제하기 위한 총체적으로 안정화제라 칭하는, 첨가제의 사용이공지되어 있다. 또한, 열 및/또는 산소 분해에 대해 안정한 화합물이 동일 물질 중에서 광 분해에 대해 안정하지 않을 수 있고, 그 반대도 가능함이 공지되어 있다. 또한, 한가지 유형의 합성 또는 천연 물질 중에서 몇몇 형태의 안정화를 나타내는 화합물이 다른 유형의 물질 중에서는 전적으로 유효하지 않을 수 있음도 공지되어 있다. 따라서, 화합물은 특정 화합물이 특정 물질 또는 특정 유형의 물질에 대해 가질 수 있는 안정화 효과에 따라 산화방지제, 광 안정화제, 열 안정화제로서 분류된다. 결과적으로, 많은 경우에, 안정화제의 혼합물을 사용하여 한가지 이상의 형태의 분해에 대해 목적하는 보호를 수득한다.

현재, 입체적으로 장해된 펜던트 페놀을 갖는 신규한 종류의 폴리실록산을 생성시켜서 대기 조건에의 노출에 의해 유발되는 유해한 효과에 대해 합성 중합체를 안정화시킬 수 있음이 밝혀졌다.

3급-부틸 치환된 페닐 그룹을 함유하는 폴리실록산이 수년 동안 공지되어 왔다. 따라서, 지.엠. 오미에탄스키(G.M Omletanski) 등에게 허여된 미합중국 특허 제3,328,350호(1967 6.27)에는 선택된 치환된 페놀과 아실옥시 말단화된 폴리실록산과의 반응 생성물인 산화적 분해에 대해 탁월한 안정성을 갖는 폴리실록산에 대해 기술하고 있다. 최종 생성물은 중합체 쇄 중에 페닐 그룹을 함유하며, 이는 펜던트 그룹이 아니다.

이.피. 플루드만(E. P. P1ueddemann)에게 허여된 미합중국 특허 제3,328,450호(1967.6.27)에는 알킬

페놀-치환된 유기 실리콘 화합물 및 이러한 화합물을 함유하는 폴리실록산에 대해 기술하고 있다, 그러나,발표된 화합물중 어느 것도 카보닐옥시-함유 결합을 통해 실리콘 원자에 연결되는 입체적으로 장해된 펜던트 페놀 잔기를 함유하지 않는다.

또한, 이.디. 브라운(E.D.Brown)에게 허여된 미합중국 특허 제3,579,467호(1971 5.18)에도 페놀잔기를 함유하는 폴리실록산에 대해 기술하고 있다. 그러나, 페놀 잔기는 카보닐옥시-함유 결합을 통해 실리콘원자에 연결되지 않는다.

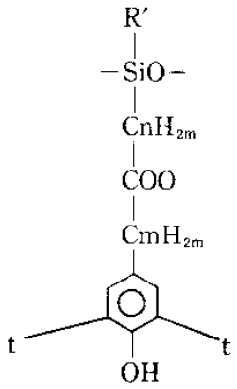
엔.에스. 츄(N. S. Chu) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,430,235호(1984. 2. 7)에는, 산화 방지제 부분, 예를 들어, 장해된 페놀성 그룹을 함유하는 중합체성 실록산 산화 방지제가 기술되어 있다. 그러나, 이문헌은 페놀성 잔기가 카보닐옥시-함유 결합을 통해 실리콘 원자에 연결된 어떠한 화합물도 제안하거나 기술하지 않고 있다.

지.엔 포스터(G.N.Foster)등에게 허여된 미합중국특허제4,535,113호(1985 8.13)에는실리콘첨가제를 함유하는 올레핀 중합체 조성물이 기술되어 있다. 그러나, 실록산 첨가제는 본 발명의 것이 아니다.

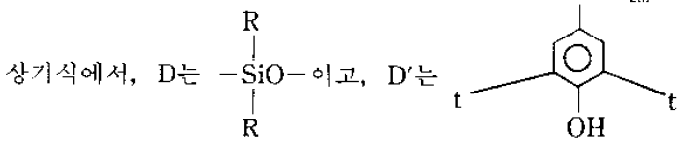
에이 버거(A.Berger)등에게 허여된 미합중국 특허 제4,645,844호(1987. 2. 24)에 기술된 발명에는 페녹시 그룹이 메틸렌 또는 알킬렌 결합을 통해 실리콘 원자에 결합된 페녹시-함유 실란 화합물에 대해 기술하고 있으며, 카보닐옥시-함유 결합을 통한 연결에 대해서는 제안하거나 기술하고 있지 않다.

CA Selects Organosilicon Chemlstry 중의 많은 초록에는 산화방지제로서 유용한 다양한 페놀-치환된 실란에 대해 기술하고 있지만, 그들 중 어느 것도 본 발명의 화합물을 기술하거나 제안하지 않고 있다[참조 the silane of lsssue 8,1986, page 14, 초록 13120le , the disiloxane of Issue 9,1986, page 21,초록 150606g , the disiloxane of Issue l0, 1986, page l0, 초록 169116u , the silane of Issue 14,1986, page l1, 초륵 7394b , 및 the silane of Issue 17,1986, page 12, 초록 61488y]

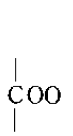
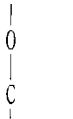
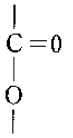
본 발명은 하기 일반식(I)의 신규한 폴리실록산에 관한 것으로, 이는 다음에 정의되는 바와 같은 입체적으로 장해된 펜던트 페놀 잔기를 포함한다.



MD×D′yM



상기식에서, D는 $-\overset{R}{\underset{R}{Si}}O-$ 이고, D′는

이며, M은 $R''R_2SiO_{1/2}-$ 이고, M은 $R''R_2SiO_{1/2}-$ 이고, 여기에서, R은 페닐 또는 탄소수 1 내지 약 3의 알킬 그룹이며 바람직하게는 메틸이고, R"는 페닐,또는 탄소수 1 내지 약 30, 바람직하게는 1 내지 약 20 및 가장 바람직하게는 1 내지 약 3의 알킬 그룹 또는 탄소수 1 내지 약 30, 바람직하게는 약 12 내지 약 20의 알콕시 그룹이고, R'는 탄소수 1 내지 약 8,바람직하게는 1 내지 3의 알킬 그룹, 페닐 또는 펜에틸이고, n은 0 내시 약 10, 바람직하게는 1 내지 30이며, m은 약 2 내지 약 10, 바람직하게는 2 또는 30이고, t는 3급-부틸이며, x는 약 0 내지 약 250 또는 그이상, 바람직하게는 약 4 내지 약 100이며, 보다 바람직하게는 50 미만이고, y는 2 내지 약 250 또는 그이상, 바람직하게는 약 4 내지 약 25이며,  그룹은  그룹 및/또는  그룹일 수 있다.

일부 입체적으로 장해된 페놀성 화합물이 선행 기술에 기술되어 왔음에도 불구하고, 선행 기술에는 우수한 본 발명의 지식인 일반식(I)로 정의되는 화합물에 대한 기술이나 제안은 없었다.

입체적으로 장해된 펜던트 헤테로사이클릭 잔기를 포함하는 본 발명의 일반식(I)의 폴리실록산은 폴리실록산쇄내에 D단위 및 D' 단위가 모두 반복되는 그룹을 가지며, 이들 단위는 상기의 일반식으로 표시되고,여기에서 입체적으로 장해된 펜던트 페놀 잔기는 카보닐옥시-함유 결합을 통해 D′ 단위의 실리콘 원자에 결합된다.

공지된 바와 같이, 단일 실리콘 원자상의 치환체가 모두 동일할 필요는 없다. 따라서, 이들은 모두 메틸그룹일 수 있거나, 또는 둘 이상의 알킬 그룹 또는 상기 정의한 다른 그룹의 혼합물일 수 있다.

폴리실록산 쇄는 또한 본 분야의 전문가에게 공지된 다른 실록산 단위를 포함할 수 있다.

본 발명의 폴리실록산 중에는 플리실록산 쇄에 하기 일반식에 의해 나타내어지는 T단위 또는 Q단위 또는 이들 둘 모두를 포함하는 측쇄 또는 직쇄-형 중합체가 포함된다.

$$T = -SiO_{3/2}-$$

$$Q = -SiO_{4/2}-$$

일반식(I)의 바람직한 폴리실록산은 잔기중의 R그룹, R' 그룹 및 R" 그룹이 모두 메틸 그룹인 것이다.

본 발명의 폴리실록산 중합체의 대표적인 예가 하기 표 I에 기재되어 있다. 이 표에서 표제에 나타낸 실록산 단위의 하기 수는 본 분야에 공지된 바와 같이 중합체 쇄중 각각의 이러한 단위의 평균수를 지시하는 것이고, 특정하게 나타낸 단위는 모두 중합체 분자 중의 단일 분획을 확정 짓기 위해서 필수적이다.

[표1]

M	D	D′	M
1	0	1	1
0	0	4	0
1	15	5	1
1	10	5	1
1	5	5	1
0	0	4	0
0	4	4	0
1	5	5	1
1	0	10	1
1	10	10	1
1	5	10	1
1	5	15	1
1	15	15	2
1	20	20	3

예를 들어, 폴리실록산은 폴리실록산의 하나의 실록시 단위상에 존재하는 유리 하이드록실 그룹을 사용하여 말단 비닐 그룹을 갖는 화합물(예 4-(2-프로페닐)-2,6-디-3급-부틸페놀 또는 알릴-3-(3,5-디-(3급-부틸)-4-하이드록시페닐)프로파노에이트)의 직접 촉매적 하이드로 실란화 반응에 의해서 용이하게 생성된다. 다른 방법은 알릴 알콜을 사용하는 폴리실록산의 촉매적 하이드로 실란화에 이어, 3,5-디-(3급-부틸)-4-카복시프로필페놀의 메틸 또는 에틸 에스테르의 트랜스 에스테르화를 포함한다. 또 다른 방법은 수득 가능한 하이드록실 그룹을 통해 장해된 페놀을 포함하는 에스테르 개질된 실록시 그룹(예2,6-디-(3급-부틸)-4--하이드록시에틸페놀)의 트랜스 에스테르화를 포함한다. 이들 일반적인 방법은 본분야의 통상의 전문가에게 공지된 것이다. 또한, 다른 공지된 방법이 사용될 수 있다.

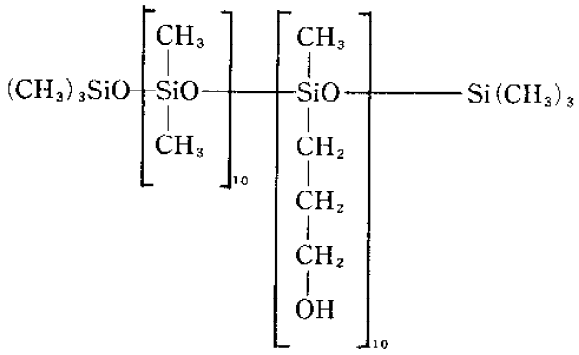
반응에 불활성 용매(예: 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 또는 고급 알칸)가 사용되고, 계속해서 이는 증류 또는 용해 방밥에 의해서 제거된다. 이 반응은 일반적으로 환류 온도에서 촉매 존재하에 수행된다.

입체적으로 장해된 페놀 잔기를 함유하는, 일반식(I)의 폴리실록산은 첨가제로서 올레핀 중합체 중에 산화방지체 및/또는 열 안정화제 및/또는 광 안정화제로서 사용될 수 있디.

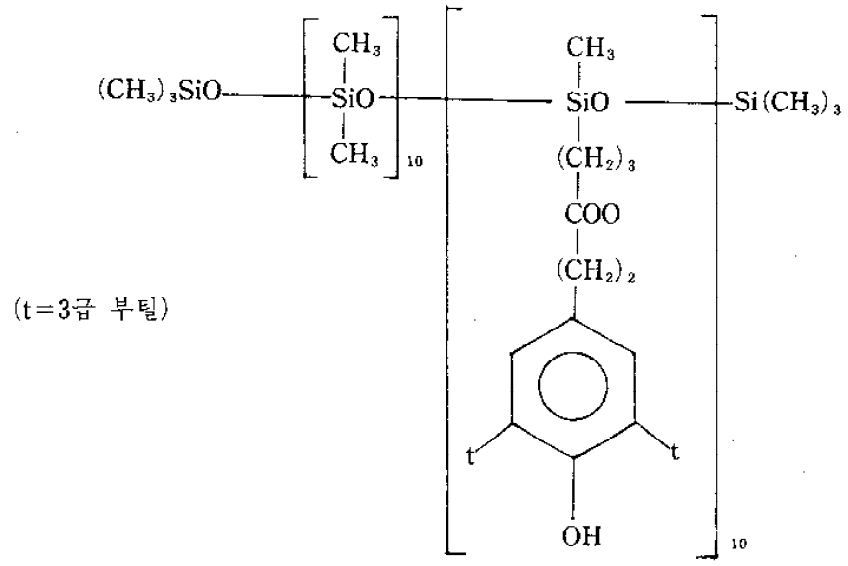
하기 실시예는 본 발명을 더욱 예시하기 위해 사용된다. 특별히 언급하지 않는 한 부는 중량부이다. 실시예에서 질소 퍼어지가 반응 도중에 사용된다.

(실시예 1)

1L의 3-구 플라스크에 온도계, 기계 교반기 및 증류 헤드/수기 어셈블리를 장치한 후, 톨루엔 70g, 하기 구조식 $MD_{10}D^{*}_{10}M$ 100g 및 메틸 2-[3,5-디-(3급-부틸)-4-하이드록시-페닐]프로파노네이트 140g을 충진한다.



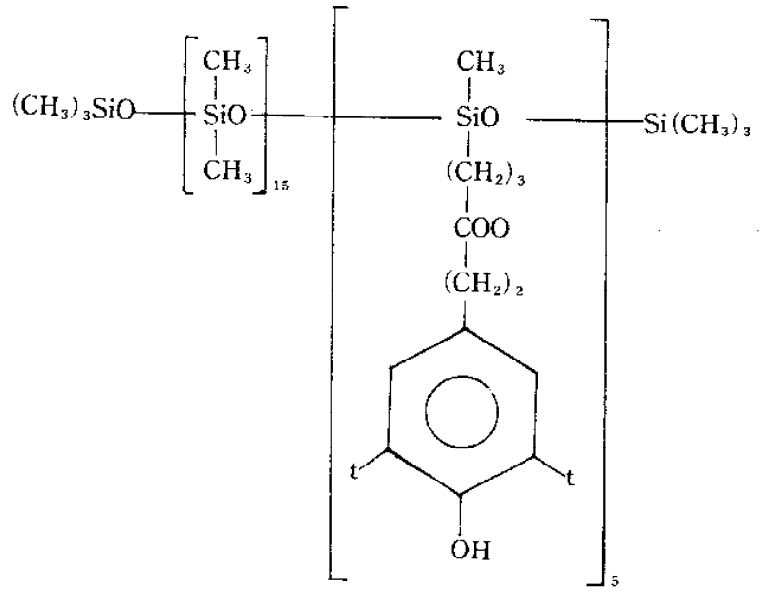
혼합물을 교반하고 질소하 약 45℃에서 가열하여 투명한 용액을 수득한 후, 이때 테트라이소프로필 티타네이트 촉매 1.5g을 가한다. 반응은 약 4시간 동안 환류(120℃ 플라스크 온도) 교반한다. 증류액 42.3g을 회수(90。내지 97℃가열 온도)한 후 분석 결과,35중량% 메탄올 및 65중량% 톨루엔으로 나타났다. 계속 증류하여 다른 톨루엔 41.2g을 제거한다. 플라스크의 내용물을 톨루엔으로 희석하고, 물로 세척한 후, 무수 황산나트륨 상에서 건조시킨 다음 농축하여 NMR 분석으로 확인된 하기 평균 구조식의 점성 유체 210g을 수득한다.



(t=3급 부틸)

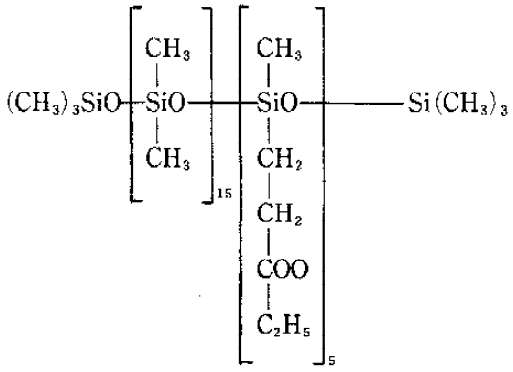
(실시예 2)

실시예 1에 기술한 바와 유사한 반응기 어셈블리 및 방법을 이용하여, 폴리실록산 $MD_{15}D^{*}_{5}M$ 1,740g을 톨루엔 410g을 사용하여 메틸 2-[3,5-디-(3급-부틸)-4-하이드록시페닐]프로파노에이트 623.4g 및 촉매 6 8g과 반응시킨다. 하기 평균 구조식의 점성 유체 1,225g을 회수한다.

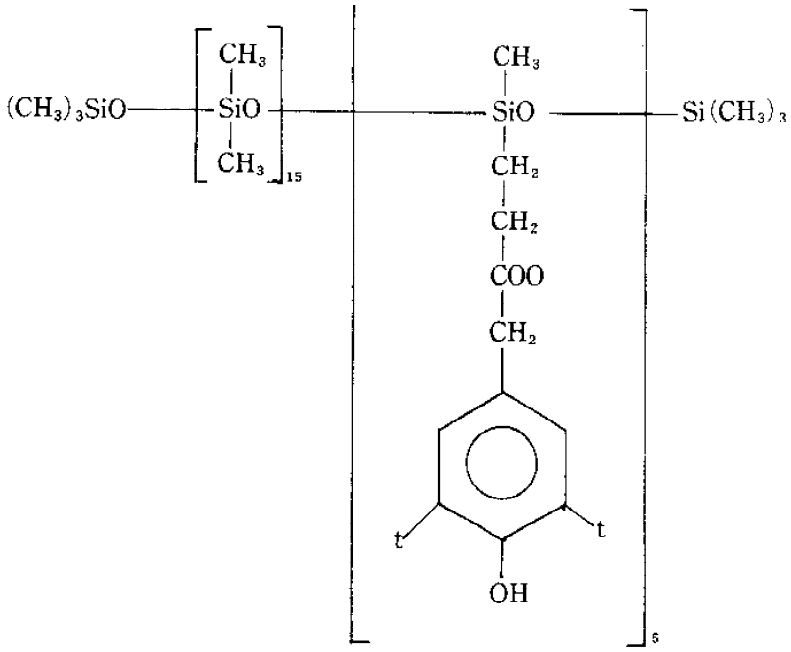


(실시예 3)

실시예 1에 기술된 것과 유사한 반응기 어셈블리를 사용하여, 하기 구조식(A)의 폴리실록산을 2,6-더-(3급-부틸)-4-하이드록시에틸페놀과 트랜스 에스테르화시켜 하기 구조식(A')의 폴리실록산을 수득한다.



(A)

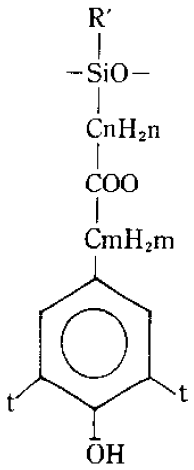


(A')

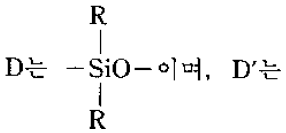
(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 (I)의 폴리실록산, $MD_xD'_yM$



상기 식에서 M은 $R''R_2SiO_{1/2}-$ 이고,



이고,

이고, R은 페닐 또는 저급 알킬 그룹이며, R'는 페닐, 펜에틸 또는 탄소수 1 내지 약 8의 알킬 그룹이고, R"는 페닐 또는 탄소수 1 내지 약 30의 알킬 그룹 또는 알콕시 그룹이며, t는 3급-부틸이고,n은 0 내지 약 10이며, m은 약2 내지 약 10이고, x는 0 내지 약 250이며, y는 4 내지 약 250이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R"가 탄소수 I 내지 약 20의 알킬 그룹인 폴리실록산.

청구항 3

제1항에 있어서, R"가 탄소수 1 내지 약 3의 알킬 그룹인 폴리실록산.

청구항 4

제1항에 있어서, R, R′ 및 R"그룹 모두가 메틸 그룹인 폴리실록산.

청구항 5

제1항에 있어서, R 및 R' 그룹 모두가 메틸인 폴리실록산.

청구항 6

제1항에 있어서,n이 1내지 3인 폴리실록산.

청구항 7

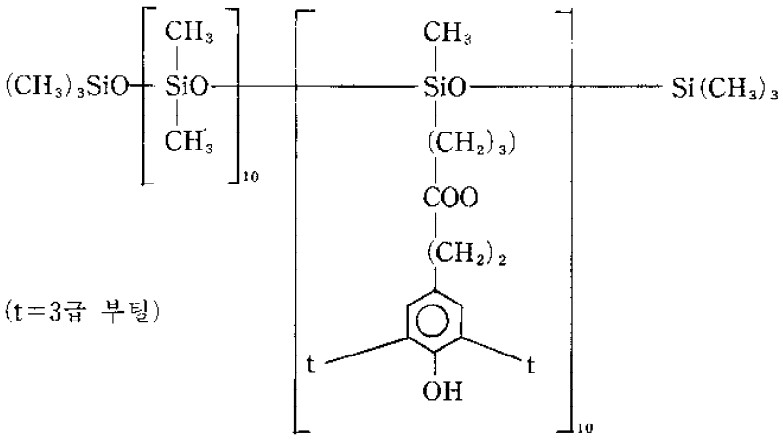
제1항에 있어서, m이 2 또는 3인 폴리실록산.

청구항 8

제1항에 있어서, x+y가 50미만인 폴리실록산.

청구항 9

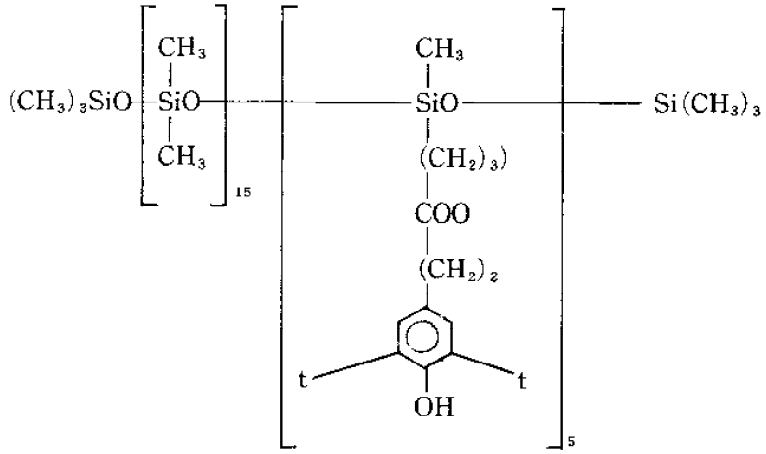
제1항에있어서, 하기구조식을 갖는 폴리실록산.



(t=3급 부틸)

청구항 10

제1항에 있어서, 하기 구조식을 갖는 폴리실록산.



청구항 11

제 1항에 있어서 하기 구조식을 갖는 폴리실록산.

