

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08K 5/37

(11) 공개번호 특 1996-0041255
(43) 공개일자 1996년 12월 19일

(21) 출원번호	특 1996-0014767
(22) 출원일자	1996년 05월 07일
(30) 우선권주장	8/435,413 1995년 05월 10일 미국(US) 8/597,093 1996년 02월 23일 미국(US)
(71) 출원인	모르톤 인터내셔널, 인코포레이티드 제럴드 켄트 화이트 미합중국, 일리노이, 시카고, 노스 리버사이드 플라자 100 (우 : 60606-1596)
(72) 발명자	토드 씨. 더발
(74) 대리인	미합중국, 오하이오, 웨스트 체스터, 웨스트, 화이트홀 서클 7692 이상섭, 나영환

심사청구 : 있음

(54) 할로겐-함유 중합체 조성물용 다기능 첨가제로서의 잠복성 머캡탄류

요약

본 발명은 잠복성 머캡탄-함유 열 안정제 조성물을 포함하는 할로겐-함유 중합체 조성물에 관한 것으로서, 상기 중합체 조성물은 유리된 머캡탄을 포함하는 잠복성(즉, 보호된) 머캡탄의 분해 생성물에 의해서, 그 중합체를 처리하는 동안에 통상적인 머캡탄과 관련되어 발생하는 악취가 없다. 그밖의 분해 생성물은 전자 결핍이 몇 개의 기에 의해 공유되어 있는 분자 구조에 의해서 안정화된 보호성 부분의 탄소 양이온을 포함한다. 본 발명의 잠복성 머캡탄은 단독을 열안정제 첨가제가 되지만, 처리중에 방출된 유리된 머캡탄은 중합체 조성물내에서 유기주석 카르복실레이트 및 머캡타이드와 같은 금속염 및 유기금속 안정제등의 금속계 열 안정제의 활성을 상승시킬 수 있다. 또한 잠복성 머캡탄은 황산화제, 향미생물제, 광안정제, 및 주요 열 안정제의 제조시에 중간체로서 사용될 수 있다. 이와 같은 효능이 우수한 열 안정제는 포름알데히드와 파라-페놀을 축합반응시킨후에 미정제 생성물을 머캡도-함유 화합물과 추가로 축합반응시키므로써 제조된다.

명세서

[발명의 명칭]

할로겐-함유 중합체 조성물용 다기능 첨가제로서의 잠복성 머캡탄류

본 내용은 요부공개 건이므로 전문내용을 수록하지 않았음

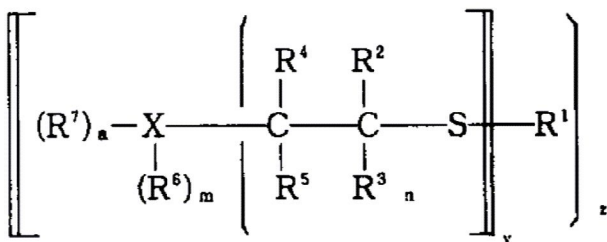
(57) 청구의 범위

청구항 1

고온하에서 조성물을 처리하는 동안에 존재하는 보호된 머캡탄의 분해 생성물을 포함하는 중합체 조성물로서, 상기 생성물이 유리된 머캡탄을 포함하는 중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 보호된 머캡탄이 하기 구조식으로 표시되는 중합체 조성물 :



상기 식에서, a는 0 또는 1이고, m 및 n은 0 또는 1이며; y는 1 내지 4로서 y=1인 경우 z는 1 내지 4이고, y가 1보다 클 경우 z는 1이며; R_i은 1 내지 22개의 탄소원자를 가지는 알킬, 알킬레닐, 시

클로알킬, 시클로알킬레닐, 시클로알콕시, 아릴, 알칼릴, 아르알킬, 아르알킬레닐, 히드록시알킬, 머캅토알킬, 머캅토알킬레닐, 머캅토알콕시, 카르보닐알킬레닐, 히드록시아릴, 머캅토아릴, 카르복시알킬, 카르복시아릴, 또는 아실기이고; R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 및 R_7 은 각각 수소원자, 히드록시, 머캅토 1 내지 22 개의 탄소원자를 가지는 알킬, 알킬레닐, 아릴, 할로알킬, 알카릴, 아르알킬, 히드록시알킬, 머캅토알킬, 히드록시아릴, 알콕시히드록시아릴, 또는 머캅토아릴기이고; X는 아릴, 할로아릴, 알카릴, 아르알카릴, 알콕시아릴, 아릴시클로알킬 또는 헤테로 원자이되; 단, $a=1$ 이고 $m=0$ 인 경우 R_1, R_3 및 R_5 중 하나는 R_7 및 X와 결합하여 산소 및 황으로 이루어진 군중에서 선택된 X를 헤테로 원자로 하는 헤테로시클릭 부분을 형성할 수 있고; $m=1$ 인 경우 R_6 과 R_7 이 질소 원자인 X와 함께 헤테로시클릭 부분을 형성할 수 있음을 조건으로 하며; 또한 X가 아르알카릴이고, R_6 과 R_7 이 히드록시이고, $a=1$ 인 경우 z 는 1 또는 2이며; R_6 히드록시 또는 머캅토일 경우 z 는 1임을 조건으로 한다.

청구항 3

제2항에 있어서, X가 질소원자이고, m 은 2이고, R_6 과 R_7 이 X와 함께 헤테로시클릭 부분을 형성하며, n 은 0인 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, R_1 이 히드록시알킬인 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, X가 질소원자이고, m 은 1이고, R_6 는 아실이고, R_4 는 알킬이고, R_1 은 히드록시알킬이며, n 은 0인 조성물.

청구항 6

제2항에 있어서, X는 산소원자이고, m 은 0이고, R_6 와 R_7 이 X와 함께 헤테로시클릭 부분을 형성하며, n 은 0인 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, R_1 이 히드록시알킬인 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, R_1 이 시클로알콕실옥시알킬인 조성물.

청구항 9

제2항에 있어서, X는 산소원자이고, m 은 0이고, R_6 와 R_7 이 X와 함께 헤테로시클릭 부분을 형성하며, n 은 1인 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, R_1 이 히드록시알킬인 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, R_1 이 시클로알콕실옥시알킬인 조성물.

청구항 12

제2항에 있어서, X는 페닐이고, m 과 n 은 0인 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, R_1 이 히드록시알킬인 조성물.

청구항 14

제2항에 있어서, X가 페닐이고, R_7 이 히드록시이며, m 과 n 이 0인 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, R_1 이 히드록시알킬인 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, R_1 이 히드록시에틸인 조성물.

청구항 17

제14항에 있어서, R_1 이 머캅토알콕시카르보닐알킬인 조성물.

청구항 18

제2항에 있어서, X가 페닐이고, R₇이 히드록시이고, m은 0이며, n은 1인 조성물.

청구항 19

제2항에 있어서, X가 산소원자이고, R₇이 페닐이고, m은 0이며, n은 1인 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, R₁이 히드록시알킬인 조성물.

청구항 21

제2항에 있어서, X는 산소원자이고, m은 0이고, R₇과 R₁은 메탈렌기로서, 이들은 X 및 황 원자와 함께 헤테로시클릭 부분을 형성하며, n은 0인 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, R₃가 알킬인 조성물.

청구항 23

제2항에 있어서, X는 산소원자이고, m은 0이고, n은 1이고, R₅는 아릴옥시알킬이며, R₇은 수소원자인 조성물.

청구항 24

제2항에 있어서, X는 산소원자이고, m은 0이고, n은 1이고, R₅는 알콕시알킬이며, R₇은 수소원자인 조성물.

청구항 25

제2항에 있어서, R₁이 머캅토알킬 또는 머캅토알콕시카르보닐알킬인 조성물.

청구항 26

제2항에 있어서, X는 페놀시이고, m은 0이며, n은 1인 조성물.

청구항 27

제26항에 있어서, R₁이 히드록시알킬인 조성물.

청구항 28

제2항에 있어서, X는 벤질이고, R₇은 히드록시이며, m과 n은 0인 조성물.

청구항 29

제28항에 있어서, R₁이 히드록시알킬인 조성물.

청구항 30

제2항에 있어서, 상기 중합체가 할로겐-함유 중합체인 조성물.

청구항 31

제30항에 있어서, 금속계 열 안정제가 추가로 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 금속계 열 안정제중 하나 이상이 안티몬계 안정제, 바륨계 안정제, 붕소계 안정제, 칼슘계 안정제, 주석계 안정제, 및 아연계 안정제로 이루어진 군중에서 선택되는 조성물.

청구항 33

제31항에 있어서, 상기 금속계 열 안정제가 유기금속 화합물인 조성물.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 금속계 열 안정제가 유기주석 화합물인 조성물.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 유기주석 화합물이 유기주석 머캅타이드인 조성물.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 머캡타이드 부분이 알킬 티오글리콜레이트인 조성물.

청구항 37

제35항에 있어서, 상기 머캡타이드 부분이 머캡토알킬 카르복실레이트인 조성물.

청구항 38

제33항에 있어서, 상기 금속계 열 안정제가 유기금속 머캡토에스테르 설파이드인 조성물.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 유기금속 머캡토에스테르 설파이드의 머캡타이드 부분이 알킬 티오 글리콜레이트인 조성물.

청구항 40

제38항에 있어서, 상기 유기금속 머캡토에스테르 설파이드의 머캡타이드 부분이 머캡토알킬 카르복실레이트인 조성물.

청구항 41

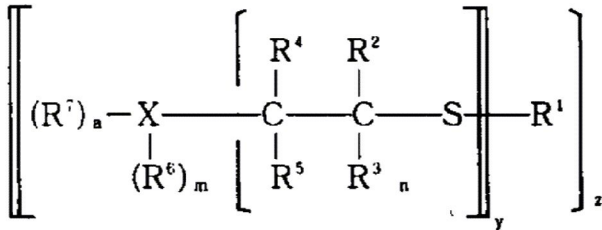
제38항에 있어서, 상기 유기금속이 유기주석인 조성물.

청구항 42

제30항에 있어서, 상기 할로겐-함유 중합체가 비닐 클로라이드 중합체인 조성물.

청구항 43

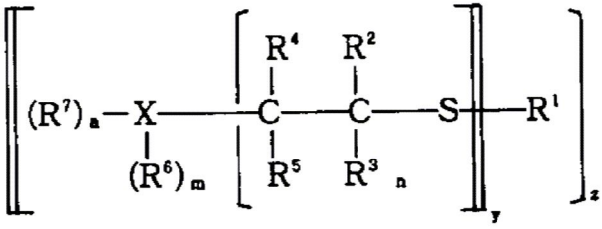
제1항에 있어서, 상기 보호된 머캡탄이 하기 구조식으로 표시되는 조성물.



상기 식에서, a는 0 또는 1이고, m 및 n은 0 또는 1이며; y는 1 내지 4로서 y=1인 경우 z는 1 내지 4이고, y가 1보다 클 경우 z는 1이며; R₁은 1 내지 22개의 탄소원자를 가지는 알킬, 알킬레닐, 시클로알킬, 시클로알킬레닐, 시클로알콕시, 아릴, 알카릴, 아르알킬, 아르알킬레닐, 히드록시알킬, 머캡토알킬, 머캡토알킬레닐, 머캡토알콕시, 카르보닐알킬레닐, 히드록시아릴, 머캡토아릴, 카르복시알킬, 카르복시아릴, 또는 아실기이고; R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ 및 R₇은 각각 수소원자, 히드록시, 머캡토 1 내지 22개의 탄소원자를 가지는 알킬, 알킬레닐, 아릴, 헤테로아릴, 알카릴, 아르알킬, 히드록시알킬, 머캡토알킬, 카르복시알킬, 히드록시아릴, 알콕시히드록시아릴, 또는 머캡토아릴기이고; a=1일때 X는 아릴시클로 알킬 또는 헤테로원자이고, a=0일때 X는 아릴, 할로아릴, 알카릴, 알콕시아릴, 아릴시클로알킬 또는 헤테로 원자이 되; 단, a=1이고 m=0인 경우 R₁, R₃ 및 R₅중 하나는 R₇ 및 X와 결합하여 산소 및 황으로 이루어진 군중에서 선택된 X를 헤테로 원자로 하는 헤테로시클릭 부분을 형성할 수 있고; m=1인 경우 R₆과 R₇이 질소 원자인 X와 함께 헤테로시클릭 부분을 형성할 수 있음을 조건으로 한다.

청구항 44

하기 구조식으로 표시되는 보호된 머캡탄 :

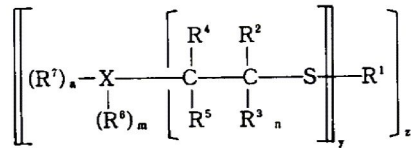


상기 식에서, a는 0 또는 1이고, m 및 n은 0 또는 1이며; y는 1 내지 4로서 y=1인 경우 z는 1 내지 4이고, y가 1보다 클 경우 z는 1이며; R₁은 1 내지 22개의 탄소원자를 가지는 알킬, 알킬레닐, 시클로알킬, 시클로알킬레닐, 시클로알콕시, 아릴, 알카릴, 아르알킬, 아르알킬레닐, 히드록시알킬, 머캡토알킬, 머캡토알킬레닐, 머캡토알콕시, 카르보닐알킬레닐, 히드록시아릴, 머캡토아릴, 카르복시아릴, 또는 아실기이고; R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ 및 R₇은 각각 수소원자, 히드록시, 머캡토, 1 내지 22개의 탄소원자를 가지는 알킬, 알킬레닐, 아릴, 헤테로아릴, 알카릴, 아르알킬, 히드록시알킬, 머캡토알킬, 히드록시아릴, 알콕시히드록시아릴, 또는 머캡토아릴기이고; a=1일때 X는 아릴시클로 알킬 또는 헤테로 원자이고, a=0일때 X

는 아릴, 할로아릴, 알카릴, 알콕시아릴, 아릴시클로알킬 또는 헤테로 원자이되; 단, a=1이고 m=0인 경우 R₁ 또는 R₅ 중 하나는 R₇ 및 X와 결합하여 산소 및 황으로 이루어진 군중에서 선택된 X를 헤테로 원자로 하는 헤테로시클릭 부분을 형성할 수 있고; m=1인 경우 R₆과 R₇이 질소 원자인 X와 함께 헤테로시클릭 부분을 형성할 수 있음을 조건으로 한다.

청구항 45

PVC용 금속계 열 안정제와 하기 일반식으로 표시되는 보호된 머캡탄을 주성분으로 하여 PVC를 안정화시키기 위한 조성물 :



상기 식에서, a는 0 또는 1이고, m 및 n은 0 또는 1이며; y는 1 내지 4로서 y=1인 경우 z는 1 내지 40이고, y가 1보다 클 경우 z는 1이며; R₁은 1 내지 22개의 탄소원자를 가지는 알킬, 알킬레닐, 시클로알킬, 시클로알킬레닐, 시클로알콕시, 아릴, 알카릴, 아르알킬, 아르알킬레닐, 히드록시알킬, 머캡토알킬, 머캡토알킬레닐, 머캡토알콕시, 카르보닐알킬레닐, 히드록시아릴, 머캡토아릴, 카르복시알킬, 카르복시아릴, 또는 아실기이고; R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ 및 R₇은 각각 수소원자, 히드록시, 머캡토, 1 내지 22개의 탄소원자를 가지는 알킬, 알킬레닐, 아릴, 할로아릴, 알카릴, 아르알킬, 히드록시알킬, 머캡토알킬, 히드록시아릴, 알콕시히드록시아릴, 또는 머캡토아릴기이고; X는 아릴, 할로아릴, 알카릴, 아르알카릴, 알콕시아릴, 아릴시클로알킬 또는 헤테로 원자이되; 단, a=1이고 m=0인 경우 R₁, R₃ 또는 R₅ 중 하나는 R₇ 및 X와 결합하여 산소 및 황으로 이루어진 군중에서 선택된 X를 헤테로 원자로 하는 헤테로시클릭 부분을 형성할 수 있고; m=1인 경우 R₆과 R₇이 질소원자인 X와 함께 헤테로시클릭 부분을 형성할 수 있음을 조건으로 하며; 또한 X가 아르알카릴이고, R₆과 R₇이 히드록시이고, a=1이고 m=1인 경우 z는 1 또는 2이며; R₆히드록시 또는 머캡토일 경우 z는 1임을 로 한다.

청구항 46

제2항에 있어서, m이 0이고, X는 알콕시페닐이며, R₇은 히드록시인 조성물.

청구항 47

할로겐-함유 중합체를 열에 의해 유발되는 변성에 대하여 안정화시킬 수 있는 조성물로서, 제44항에서 정의한 보호된 머캡탄을 열 안정제로서 포함하는 조성물.

청구항 48

할로겐-함유 중합체에 사용되는 열 안정제를 제조하는 방법으로서, 약60℃ 이하의 온도하에 수용액중에서 알칼리금속 수산화물의 존재하에 파라-치환된 페놀과 포름알데히드를, 당량 기준으로 페놀 : 포름알데히드의 비율을 1 : 1 내지 약 1 : 1.05로 하고, 페놀 : 알칼리금속 수산화물의 몰 비율을 약 1 : 1로 하여 축합반응 시키는 단계; 상기 반응 혼합물을 20℃ 이하로 냉각시키므로써 축합반응을 종료시키는 단계; 상기 혼합물을 중화시키는 단계; 수득한 축합반응 생성물을 분리시키는 단계; 및 상기 수득한 축합반응 생성물을 더 이상의 정제없이 알킬 머캡탄, 머캡토 에스테르, 머캡토 알코올 및 머캡토 산으로 이루어진 군중에서 선택된 머캡탄-함유 화합물과 함께 산촉매의 존재하에 약 40℃ 내지 약 120℃의 온도에서 축합반응시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 49

제48항에 있어서, 상기 페놀/포름알데히드 축합반응중의 최고 온도가 약 50℃인 방법.

청구항 50

제49항에 있어서, 상기 온도가 약 35℃ 내지 약 50℃인 방법.

청구항 51

제48항에 있어서, 상기 페놀 및 포름알데히드 반응물질의 총 농도가 약 25 내지 약 50중량%인 방법.

※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개되는 것임.