



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월07일
 (11) 등록번호 10-0783605
 (24) 등록일자 2007년12월03일

(51) Int. Cl.

C07F 9/59 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7014001

(22) 출원일자 2002년10월18일

심사청구일자 2006년05월12일

번역문제출일자 2002년10월18일

(65) 공개번호 10-2002-0093926

(43) 공개일자 2002년12월16일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/005447

국제출원일자 2001년05월14일

(87) 국제공개번호 WO 2001/90113

국제공개일자 2001년11월29일

(30) 우선권주장

00810443.2 2000년05월19일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP02166138 A

Liebigs Annalen der Chemie, 1982, 9,
1712-1721

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 강영진

(54) 중합반응 개시제로서 히드록실아민 에스테르

(57) 요약

본 발명은 신규 고리상 및 열린사슬 히드록실아민 에스테르, 및 이들 히드록실아민 에스테르와 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머를 포함하는 중합성 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 중합 개시제로서의 용도 및 폴리프로필렌의 제어분해와 폴리에틸렌 분자량의 제어증가를 위한, HALS 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 공지 히드록실아민 에스테르와 신규 히드록실아민 에스테르의 용도에도 관한 것이다.

(72) 발명자

네스바드바페터

스위스체하-1723마르리로우테데스플라레테스83아

징크마리-오딜레

프랑스68700슈타인바흐뤼데체르나이104

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 콜롬비아, 에쿠아도르

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

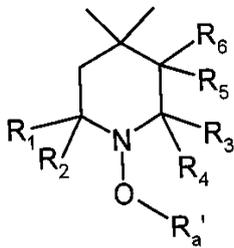
삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

하나 이상의 히드록실아민 에스테르 또는 하나의 하기 화학식(I)의 히드록실아민 에스테르의 중합체를, 분해될 폴리프로필렌, 프로필렌 공중합체 또는 폴리프로필렌 배합물에 부가하고 또 그 혼합물을 가열하는 것을 특징으로 하는, 폴리프로필렌, 프로필렌 공중합체 또는 폴리프로필렌 배합물의 분자량을 감소시키는 방법:



(I)

식중에서,

R'a는 모노아실 또는 디아실 라디칼이고;

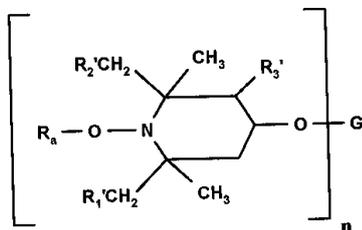
R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며; 또

R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립적으로 수소, G-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이거나; 또는

R₅ 및 R₆은 합쳐져서 산소임.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 화학식(I)의 화합물이 하기 화학식(IA)의 입체장애 아민 유도체로 구성된 군에 속하는 것을 특징으로 하는 방법:



(IA)

식중에서, n은 1 내지 4의 정수이고, R_a는 아실이고 또 R₁' , R₂' 및 R₃'는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이며; 또

G는 다음 정의를 갖는다:

n = 1 이면,

수소, 하나 이상의 산소원자를 중간에 포함할 수 있는 C₁-C₁₈알킬, 2-시아노에틸, 벤질, 글리시딜, 지방족, 시클로지방족, 방향지방족, 불포화 또는 방향족 디카르복시산, 카르바민산 또는 인-함유 산의 일가 리다칼 또

는 일가 실릴 라디칼, 바람직하게는 2 내지 18개 탄소원자를 갖는 지방족 카르복시산의 아실 라디칼, 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 시클로지방족 카르복시산의 아실 라디칼, 3 내지 5개 탄소원자를 갖는 α, β -불포화 카르복시산의 아실 라디칼 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 방향족 카르복시산의 아실 라디칼이며, 이때 상기 카르복시산은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 부분에서 1 내지 3개의 $-\text{COOZ}^1$ 기에 의해 치환될 수 있고, 이때 Z^1 은 수소, C_1 - C_{20} 알킬, C_3 - C_{12} 알켄일, C_5 - C_7 시클로알킬, 페닐 또는 벤질이고; 또는

$n = 2$ 이면,

C_2 - C_{12} 알킬렌, C_4 - C_{12} 알켄일렌, 크실릴렌, 지방족, 시클로지방족, 방향지방족 또는 방향족 디카르복시산, 디카르복산 또는 인-함유 산의 이가 산 라디칼, 또는 이가 실릴 라디칼, 바람직하게는 2 내지 36개 탄소원자를 갖는 지방족 디카르복시산의 아실 라디칼, 8 내지 14개 탄소원자를 갖는 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산의 아실 라디칼 또는 8 내지 14개 탄소원자를 갖는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디카르복산의 아실 라디칼이고, 이때 상기 디카르복시산은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 부분에서 1 또는 2개의 $-\text{COOZ}^1$ 기에 의해 치환될 수 있고, Z^1 은 상기 정의한 바와 같고; 또는

$n = 3$ 이면,

지방족, 시클로지방족 또는 방향족 트리카르복시산의 삼가 산 라디칼이고, 이때 상기 라디칼은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 부분에서 $-\text{COOZ}^1$ 기에 의해 치환될 수 있고, Z^1 은 상기 정의한 바와 같고; 또는 방향족 트리카르복산 또는 인-함유 산의 삼가 산 라디칼, 또는 삼가 실릴 라디칼이고; 또는

$n = 4$ 이면,

지방족, 시클로지방족 또는 방향족 테트라카르복시산의 사가 산 라디칼임.

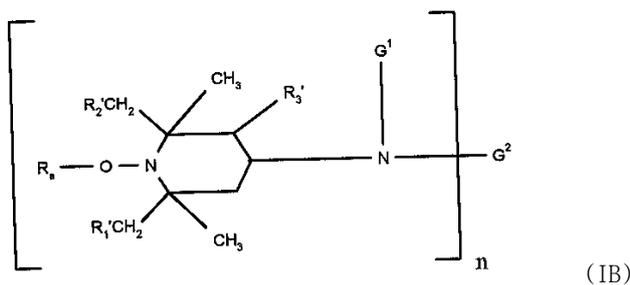
청구항 6

제5항에 있어서,

n 이 1 또는 2이고, R_1' , R_2' 및 R_3' 이 각각 수소이며 또 R_6 가 C_2 - C_{18} 알칸오일 또는 C_3 - C_6 알켄오일이며 또 G 가 12 내지 18개 탄소원자를 갖는 지방족 모노카르복시산의 아실 라디칼이거나 또는 4 내지 12개 탄소원자를 갖는 지방족 디카르복시산의 디아실 라디칼인 화학식(IA)의 화합물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

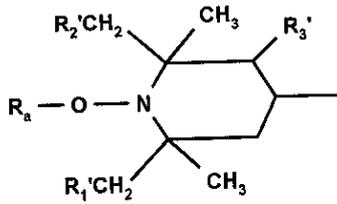
제4항에 있어서, 하기 화학식(II)의 입체장애 아민군에 속하는 화합물(I)을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법:



식중에서,

n 은 1 또는 2이고 또 R_6 , R_1' , R_2' 및 R_3' 은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같으며;

G^1 은 수소, C_1 - C_{12} 알킬, C_2 - C_5 히드록시알킬, C_5 - C_7 시클로알킬, C_7 - C_8 아르알킬, C_2 - C_{18} 알칸오일, C_3 - C_5 알켄오일 또는 벤조일 또는 기



이고, 이때 R_4 , R_1' , R_2' 및 R_3' 은 상기 정의한 바와 같으며; 또

$n = 1$ 이면,

G^2 는 수소, C_1 - C_{18} 알킬, C_3 - C_8 알켄일, C_5 - C_7 시클로알킬; 한 개의 히드록시, 시아노, 알콕시카르보닐 또는 카바미드기를 치환기로서 갖는 C_1 - C_4 알킬; 글리시딜 또는 $-CH_2-CH(OH)-Z$ 또는 $CONH-Z$ 기이며, 이때 Z 은 수소, 메틸 또는 페닐이고; 또는

$n = 2$ 이면,

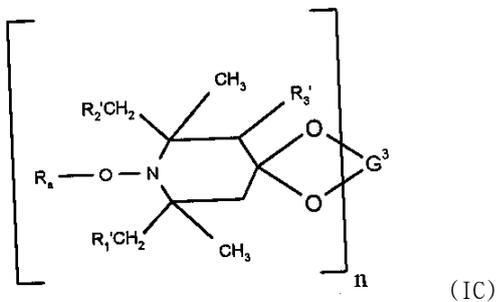
G^2 는 C_2 - C_{12} 알킬렌, C_6 - C_{12} 아릴렌, 크실릴렌 또는 $-CH_2CH(OH)-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-$ 기이며, 이때 D 는 C_2 - C_{10} 알킬렌, C_6 - C_{15} 아릴렌, C_6 - C_{12} 시클로알킬렌이고; 또는

단, G^1 이 알칸오일, 알켄오일 또는 벤조일이 아니면, G^2 는 1-옥소- C_2 - C_{12} 알킬렌, 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산 또는 디카르복산의 이가 라디칼 또는 $-CO-$ 기일 수 있고; 또는

$n = 1$ 이면, G^1 및 G^2 는 합쳐져서 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 1,2-디카르복시산 또는 1,3-디카르복시산의 이가 라디칼일 수 있다.

청구항 8

제4항에 있어서, 하기 화학식(IC)의 입체장애 아민 군에 속하는 화합물(I)을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법:



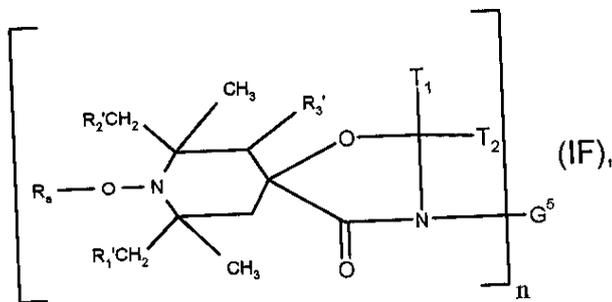
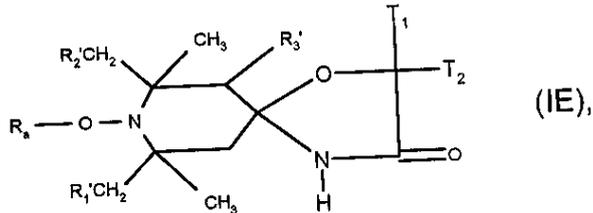
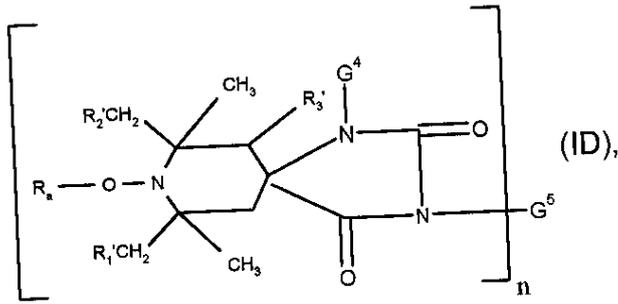
식중에서,

n 은 1 또는 2이고 또 R_4 , R_1' , R_2' 및 R_3' 은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같으며; 또

G^3 은, $n = 1$ 일 때 C_2 - C_8 알킬렌, C_2 - C_8 히드록시알킬렌 또는 C_4 - C_{22} 아실옥시알킬렌이고 또는 $n = 2$ 일 때 $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ 임.

청구항 9

제4항에 있어서, 하기 화학식(ID), (IE) 또는 (IF)의 입체장애 아민 군에 속하는 화합물(I)을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법:



식중에서,

n 은 1 또는 2이고 또 R_4 , R_1' , R_2' 및 R_3' 은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같으며; 또

G^4 는 수소, C_1 - C_{12} 알킬, 알릴, 벤질, 글리시딜 또는 C_6 - C_6 알콕시알킬이며; 또

$n = 1$ 이면,

G^5 는 수소, C_1 - C_{12} 알킬, C_3 - C_5 알켄일, C_7 - C_9 아르알킬, C_5 - C_7 시클로알킬, C_2 - C_4 히드록시알킬, C_2 - C_6 알콕시알킬, C_6 - C_{10} 아릴, 글리시딜 또는 기 $-(CH_2)_p-COO-Q$ 또는 $-(CH_2)_p-O-CO-Q$ 이며, 이때 p 는 1 또는 2이고 또 Q 는 C_1 - C_4 알킬 또는 페닐이고; 또는

$n = 2$ 이면,

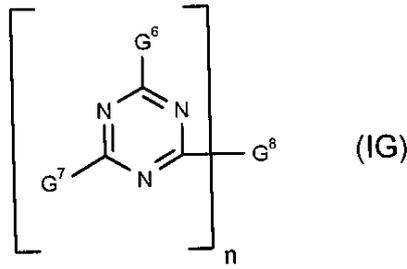
G^5 는 C_2 - C_{12} 알킬렌, C_4 - C_{12} 알켄일렌, C_6 - C_{12} 아릴렌, 기 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 또는 기 $-CH_2CH(OOZ')CH_2-(OCH_2-CH(OZ')CH_2)_2-$ 이고, 이때 D 는 C_2 - C_{10} 알킬렌, C_6 - C_{15} 아릴렌, C_6 - C_{12} 시클로알킬렌이고 또 Z' 는 수소, C_1 - C_{18} 알킬, 알릴, 벤질, C_2 - C_{12} 알칸오일 또는 벤조일이고;

T^1 및 T^2 는 각각 서로 독립해서 수소, C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{10} 아릴 또는 C_7 - C_9 아르알킬이고, 이들은 각각 할로겐 또는 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환될 수 있거나; 또는

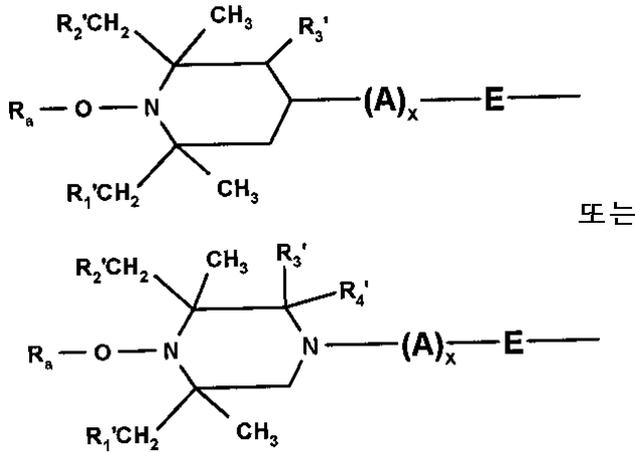
T^1 및 T^2 는 이들을 연결하는 탄소원자와 합쳐져서 C_{14} 시클로알칸 고리를 형성함.

청구항 10

제4항에 있어서, 화학식(IG)의 화합물(I)을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법:



식중에서, n = 1 또는 2이고 또 G⁶은 다음 기



이고, 이때 Ra, R₁' , R₂' 및 R₃'은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같고, 또 R₃' 및 R₄'는 각각 수소 또는 메틸이거나 또는 합쳐져서 치환기 =O를 형성하며;

E는 -O- 또는 -NG¹-이고,

A는 C₂-C₆알킬렌 또는 -(CH₂)₃-O-이고, 또 x는 0 또는 1이고;

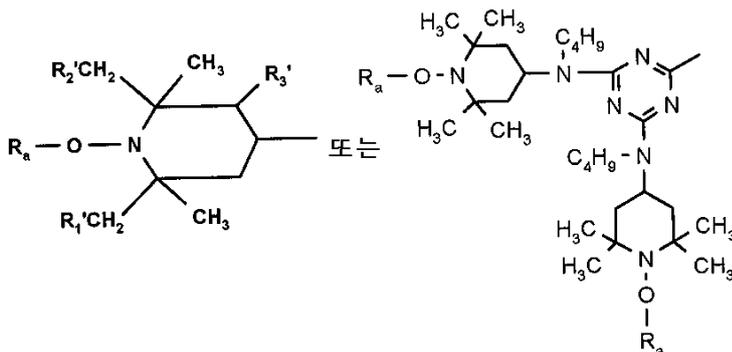
G¹은 수소, C₁-C₁₂알킬, C₂-C₅히드록시알킬 또는 G₆-C₇시클로알킬이며;

G⁷은 G⁶과 동일하거나 또는 기 -NGG¹⁰, -OG¹, -NHCH₂OG¹¹ 또는 -N(CH₂OG¹¹)₂중의 하나이고;

n = 1 이면, G⁸은 G⁶ 또는 G⁷과 동일하고; 또

n = 2 이면, G⁸은 기 -E-B-E이고, 이때 B는 C₂-C₈알킬렌 또는 중간에 1 또는 2개의 -NG⁹- 기를 포함하는

C₂-C₈알킬렌이고 또 G⁹는 C₁-C₁₂알킬, 시클로헥실, 벤질 또는 G-C₄히드록시알킬 또는 기



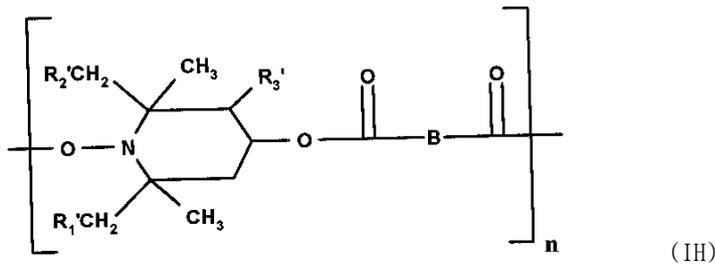
이고;

G^{10} 은 C_1-C_{12} 알킬, 시클로헥실, 벤질 또는 C_1-C_4 히드록시알킬이고 또 G^{11} 은 수소, C_1-C_{12} 알킬 또는 페닐이고; 또

G^9 및 G^{10} 은 합쳐져서 예컨대 C_4-C_5 알킬렌 또는 C_4-C_5 옥사알킬렌임.

청구항 11

제4항에 있어서, 하기 화학식(IH)의 화합물(I)을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법:



식중에서, n은 2 보다 큰 정수이고 또 R_1' , R_2' 및 R_3' 은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같고; 또 B는 이가 치환기임.

청구항 12

제5항에 있어서, 다음 정의를 갖는 화학식(Ia)의 화합물, 화학식(Ib)의 화합물, 화학식(Ic)의 화합물, 화학식(Id)의 화합물 또는 화학식(Ie)의 화합물중의 하나 이상을 분해될 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 공중합체 또는 폴리프로필렌 배향물에 첨가하고 그 혼합물을 가열시키는 것을 특징으로 하는 방법:

화학식(Ia)에서,

R_3 는 $-C(=O)-H$, $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-C(=O)-C_2-C_{19}$ 알켄일, $-C(=O)-C_2-C_4$ 알켄일- C_6-C_{10} 아릴, $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-N(C_1-C_6$ 알킬) $_2$, $-P(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-P(=O)_2-C_1-C_{19}$ 알킬, $-P(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-P=O(-C_1-C_{19}$ 알킬) $_2$, $-P=O(-C_6-C_{10}$ 아릴) $_2$, $-P(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-P(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-P=O(-O-C_1-C_6$ 알킬) $_2$, $-P=O(-O-C_6-C_{10}$ 아릴) $_2$, $-P(-O-C_1-C_6$ 알킬) $_2$ 및 $-P(-O-C_6-C_{10}$ 아릴) $_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;

$R_1 - R_4$ 는 각각 C_1-C_6 알킬이며;

R_5 및 R_6 은 각각 서로 독립해서 수소, C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴이거나; 또는 R_5 및 R_6 은 합쳐져서 산소이고;

Q는 직접결합 또는 이가 라디칼 $-(CR_7R_8)-$ 또는 $-(CR_7R_8-CR_9R_{10})-$ 이며, 이때 R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 각각 서로 독립해서 수소 또는 $G-C_6$ 알킬이며; 또

Z_1 은 산소 또는 이가 라디칼 $-NR_{11}-$ 또는 $-(CR_{12}R_{13})-$ 이고, 이때

R_{11} 은 수소, C_1-C_6 알킬, C_6-C_{10} 아릴 또는 상술한 의미중의 하나를 갖는 아실 라디칼 R_a 이거나; 또는 서로 독립적으로,

R_{12} 및 R_{13} 은 각각 수소 또는 $G-C_6$ 알킬이거나; 또는

라디칼 R_{12} 및 R_{13} 의 하나는 수소 또는 C_1-C_6 알킬이고 그 나머지는 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_6-C_{10} 아릴옥시; $-O-C(=O)-H$, $-O-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-O-C(=O)-C_1-C_{54}$ 알켄일, $-O-C(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-O-C(=O)-C_1-C_{36}$ 알켄일- C_6-C_{10} 아릴, $-O-C(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-O-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-O-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 알킬, $-O-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 아릴 및

-O-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실옥시; C₁-C₆알킬아미노, 디-C₁-C₆알킬아미노, C₆-C₁₀아릴아미노; -NH-C(=O)-H, -NH-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일, -NH-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-O-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -NH-C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -NH-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실아미노; -N[-C(=O)-C₁-C₁₉알킬]₂, -N[-C(=O)-C₆-C₁₀아릴]₂, -N[-C(=O)-C₁-C₆알킬렌-C(=O)-], -N[-C(=O)-C₂-C₆알켄일렌-C(=O)-] 로 구성된 군으로부터 선택된 디아실아미노; 및 프탈이미도 또는 N-아실-N-C₆알킬아미노이고; 또는

2개 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃이 합쳐져서 옥소인 화학식(Ia)의 화합물; 또는

화학식(Ib)에서,

R₃는 -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₂-C₁₉알켄일, -C(=O)-C₂-C₄알켄일-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;

R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며;

A는 페닐 고리상의 치환기이고; 또

m은 1 내지 4의 정수인 화학식(Ib)의 화합물; 또는

화학식(Ic)에서,

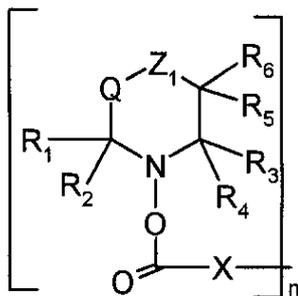
R₃는 -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₂-C₁₉알켄일, -C(=O)-C₂-C₄알켄일-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂, -P(=O)-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)₂-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-C₁-C₁₉알킬)₂, -P=O(-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(=O)-O-C₁-C₆알킬, -P(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-O-C₁-C₆알킬)₂, -P=O(-O-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(-O-C₁-C₆알킬)₂ 및 -P(-O-C₆-C₁₀아릴)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;

R₅는 수소, 카르바모일, C₁-C₆알킬카르바모일, 디-C₁-C₆알킬카르바모일이거나 또는 R₆에 정의된 바와 같으며;

R_c 및 R_d는 각각 서로 독립해서 수소, G-C₂₀알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이고; 또

R₁ - R₃은 각각 서로 독립해서 수소, G-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴인 화학식(Ic)의 화합물; 또는

하기 화학식(Id)의 화합물:



(Id)

식중에서,

n은 2이고;

X는 직접결합 또는 G-C₁₈알킬렌 브릿지의 일가 라디칼이고;

R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며;

R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립해서 수소, C₁-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이거나; 또는 R₅ 및 R₆은 합쳐져서 산소이고;

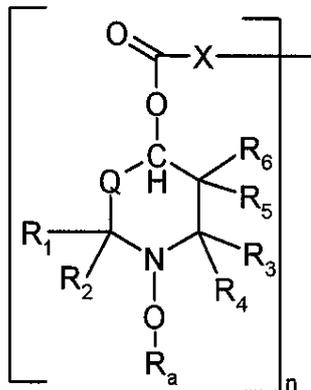
Q는 직접결합 또는 이가 라디칼 -(CR₇R₈)- 또는 -(CR₇R₈-CR₉R₁₀)- 이며, 이때 R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 독립해서 수소 또는 C₁-C₆알킬이며; 또

Z₁은 산소 또는 이가 라디칼 -NR₁₁- 또는 -(CR₁₂R₁₃)- 이고, 이때 R₁₁은 수소, C₆-C₁₀아릴 또는 C₁-C₆알킬이고, 또는 서로 독립적으로,

라디칼 R₁₂ 및 R₁₃의 하나는 수소 또는 C₁-C₆알킬이고 그 나머지는 C₁-C₆알킬, C₁-C₆알콕시, C₆-C₁₀아릴옥시; -O-C(=O)-H, -O-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -O-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일, -O-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -O-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -O-C(=O)-C₆-C₁₀아릴 및 -O-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실옥시; C₁-C₆알킬아미노, 디-C₁-C₆알킬아미노, C₆-C₁₀아릴아미노; -NH-C(=O)-H, -NH-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일, -NH-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -NH-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -NH-C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -NH-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실아미노; -N[-C(=O)-C₁-C₁₉알킬]₂, -N[-C(=O)-C₆-C₁₀아릴]₂, -N[-C(=O)-C₁-C₆알킬렌-C(=O)-], -N[-C(=O)-C₂-C₆알켄일렌-C(=O)-] 로 구성된 군으로부터 선택된 디아실아미노; 및 프탈아미도 또는 N-아실-N-C₆알킬아미노이고; 또는

2개 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃이 합쳐져서 옥소임; 또는

하기 화학식(Ie)의 화합물:



(Ie)

식중에서,

n은 2이고;

R_a는 -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₂-C₁₉알켄일, -C(=O)-C₂-C₄알켄일-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이며;

X는 직접결합 또는 C₁-C₁₈알킬렌 브릿지의 일가 라디칼이고;

R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며;

R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립해서 수소, C₁-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이거나; 또는 R₅ 및 R₆은 합쳐져서 산소이고; 또

Q는 직접결합 또는 이가 라디칼 -(CR₇R₈)- 또는 -(CR₇R₈-CR₉R₁₀)- 이며, 이때 R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 각각 서로

로 독립해서 수소 또는 G-C₆알킬임.

청구항 13

제4항에 있어서, 280℃ 보다 낮은 온도가 적용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제4항에 있어서, 화합물(I)을 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 고분자량 고밀도 폴리에틸렌(HMWHDPPE), 초고분자량 고밀도 폴리에틸렌(UHMW HDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 분지된 저밀도 폴리에틸렌(BLDPE) 및 소량의 디엔을 함유하는 에틸렌-프로필렌-디엔 삼중합체(EPDM)로 구성된 군으로부터 선택된 폴리에틸렌과 폴리프로필렌과의 배합물에 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제5항에 있어서,

R₄가 -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, 트리플루오로아세틸, 벤조일, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, C₁-C₆알킬카르바모일 및 페닐카르바모일로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;

R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며;

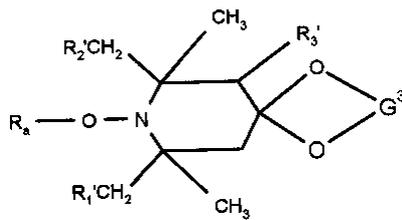
R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립해서 수소 또는 G-C₆알킬이고;

Q는 이가 라디칼 -(CR₇R₈)- 이며, 이때 R₇ 및 R₈은 각각 수소이며; 또

Z₁은 이가 라디칼 -(CR₁₂R₁₃)- 이고, 이때 서로 독립적으로 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃의 하나는 수소이고 그 나머지는 C₁-C₆알콕시, 벤조일옥시, -O-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, 트리플루오로아세톡시, C₁-C₆알킬카르바모일옥시 및 페닐카르바모일옥시로 구성된 군으로부터 선택된 에테르화되거나 에스테르화된 히드록시인 히드록실아민 에스테르(Ia)를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제6항에 있어서, 하기 화학식(IC')의 화합물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법:



(IC')

식중에서,

R_a, R₁' , R₂' 및 R₃'은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같고 또 G³은 C₂-C₈알킬렌 또는 C₄-C₂₂아실옥시알킬렌임.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 신규 히드록실아민 에스테르, 및 이들 히드록실아민 에스테르와 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머를 포함하는 중합성 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 중합반응 개시체로서 히드록실아민 에스테르의 용도 및 폴리프로필렌의 제어분해 및 폴리에틸렌의 분자량의 증가 또는 가교화를 제어하기 위한 히드록실아민 에스테르의 용도에도 관한 것이다.

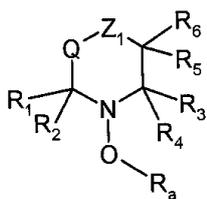
배경기술

- <2> 자유 라디칼 중합반응은 비교적 긴 탄소사슬을 형성하기 위한 가장 중요한 방법이다. 이 반응은 폴리스티렌, PVC, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, PAN 및 기타 중합체와 같은 상업적으로 중요한 중합체를 제조하기 위한 방법 기술에 이용된다. 기술적으로 자세한 사항은 관련 표준 기술인 G. Odian, *Principles of Polymerization*, McGraw-Hill New York 1970 및 H-G. Elias, *Makromolekule, 6th Edition, Volume I*, Wiley-VCH, DE-Weinheim 1999, ISBN 3-527-29872-X; K. Hatada, T. Kitayama, O. Vogl, *Macromolecular Design of Polymeric Materials*, Marcel Dekker New York 1997, ISBN 0-8247-9465-6; M. K. Mishar, Y. Yagci, *Handbook of Radical Vinyl Polymerization*, Marcel Dekker New York 1998, ISBN 0-8247-9464-8을 참조할 수 있다.
- <3> 자유 라디칼 중합반응은 개시체를 사용하여 개시된다. 방법 기술에서 확립되었던 개시체는 아조 화합물, 디알킬 퍼옥사이드, 디아실 퍼옥사이드, 히드로퍼옥사이드, 열에 약한 C-C 이합체, 산화환원 계 및 광개시체이다.
- <4> 이들의 광범위한 사용에도 불구하고, 이들 개시체는 다양한 결점이 있다. 예컨대 퍼옥사이드는 너무 쉽게 접화되어 불이나기 쉽다. 다른 종류의 물질은 폭발의 위험성이 있어, 이들의 사용, 저장 및 수송에 값비싼 안전 예방조치를 포함해야 한다.
- <5> 따라서, 자유 라디칼 중합반응 방법에 충분히 안전성 특성을 갖는 방법 기술에서 유용한 유리한 개시체가 일반적으로 요구되고 있다. EP-A-735 052호는 단량체에 대한 중합반응 조절제인 적합한 유리 라디칼과 조합된 통상의 자유 라디칼 개시체의 부가에 의한 자유 라디칼 중합반응을 포함하는, 낮은 다중분산성을 갖는 열가소성 중합체의 제조방법을 개시하고 있다. WO 98/30601호는 이미다졸리디논을 기초로 하고 알콕시아민으로부터 유도된 니트록실 라디칼(>N-O· 화합물) 및 중합반응 개시체로서의 이들의 용도를 개시하고 있다. WO 98/44008호는 모르폴리논, 피페라지논 및 피페라진디논을 기초로 한 니트록실을 개시하고 있다. WO 00/07981호는 열린 사슬 알콕시아민 및 중합반응 개시체로서의 이들의 용도를 개시하고 있다. 공개된 독일특허출원 199 49 352.9호는 1 또는 양쪽 α-위치에서 치환되며 이들 치환기의 크기에 의해 입체 장애를 나타내는 5-원 및 6-원 헤테로고리 알콕시아민을 개시하고 있다.
- <6> 자유 라디칼 중합반응 과정을 향상시키기 위한 종래 기술의 대표적인 선택들인 상기 제안된 가능성과 상관없이, 안전하게 이용될 수 있고 제어 반응을 허용하는 신규 중합반응 개시체에 대한 필요성이 여전히 존재하였다.

발명의 상세한 설명

- <7> 놀랍게도, 다양한 구조의 열린사슬 및 고리상 히드록실아민이 아실 라디칼에 의해 에스테르화되면 중합반응 개시체로서 특히 적합하다는 것이 밝혀졌다.
- <8> 본 발명은 다음 화합물을 제공한다:
- <9> a) 하기 화학식(Ia)의 화합물:

화학식 Ia



- <10>
- <11> 식중에서,
- <12> Ra는 -C(=O)-H, -C(=O)-C1-C19알킬, -C(=O)-C2-C19알켄일, -C(=O)-C2-C4알켄일-C6-C10아틸, -C(=O)-C6-

C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;

<13> R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며;

<14> R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립해서 수소, C₁-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이거나; 또는 R₅ 및 R₆은 합쳐져서 산소이고;

<15> Q는 직접결합 또는 이가 라디칼 -(CR₇R₈)- 또는 -(CR₇R₈-CR₉R₁₀)- 이며, 이때 R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 독립해서 수소 또는 C₁-C₆알킬이며; 또

<16> Z₁은 산소 또는 이가 라디칼 -NR₁₁- 이고, 이때 R₁₁은 수소, C₁-C₆알킬, C₆-C₁₀아릴 또는 상술한 의미중의 하나를 갖는 아실 라디칼 R 임; 또는

<17> b) 상기 화학식(Ia)의 화합물:

<18> 식중에서,

<19> R_a는 -P(=O)-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)₂-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-C₁-C₁₉알킬)₂, -P=O(-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(=O)-O-C₁-C₆알킬, -P(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-O-C₁-C₆알킬)₂, -P=O(-O-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(-O-C₁-C₆알킬)₂ 및 -P(-O-C₆-C₁₀아릴)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;

<20> R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며;

<21> R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립해서 수소, C₁-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이거나; 또는 R₅ 및 R₆은 합쳐져서 산소이고;

<22> Q는 직접결합 또는 이가 라디칼 -(CR₇R₈)- 또는 -(CR₇R₈-CR₉R₁₀)- 이며, 이때 R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 독립해서 수소 또는 C₁-C₆알킬이며; 또

<23> Z₁은 산소 또는 이가 라디칼 -NR₁₁- 또는 -(CR₁₂R₁₃)- 이고, 이때

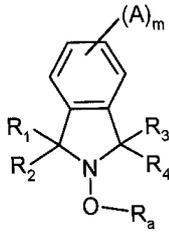
<24> R₁₁은 수소, C₁-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이고, 또는 서로 독립적으로

<25> 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃의 하나는 수소 또는 C₁-C₆알킬이고 그 나머지는 C₁-C₆알킬, C₁-C₆알콕시, C₆-C₁₀아릴옥시; -O-C(=O)-H, -O-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -O-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일, -O-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-O-C₁-C₁₉알킬, -O-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -O-C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -O-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실옥시; C₁-C₆알킬아미노, 디-C₁-C₆알킬아미노, C₆-C₁₀아릴아미노; -NH-C(=O)-H, -NH-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일, -NH-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-O-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -NH-C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -NH-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실아미노; -N[-C(=O)-C₁-C₁₉알킬]₂ 및 -N[-C(=O)-C₆-C₁₀아릴]₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 디아실아미노; 또는 N-아실-N-C₆알킬아미노이거나; 또는

<26> 2개 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃이 합쳐져서 옥소임; 또는

<27> c) 하기 화학식(Ib)의 화합물:

화학식 Ib



<28>

<29>

식중에서,

<30>

R_a는 -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₂-C₁₉알켄일, -C(=O)-C₂-C₄알켄일-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;

<31>

R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며;

<32>

A는 페닐 고리상의 치환기이고; 또

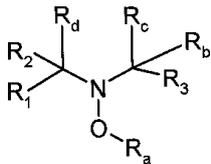
<33>

m은 0 또는 1 내지 4의 정수임; 또는

<34>

d) 하기 화학식(Ic)의 화합물:

화학식 Ic



<35>

<36>

식중에서,

<37>

R_a는 -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₂-C₁₉알켄일, -C(=O)-C₂-C₄알켄일-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂, -P(=O)-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)₂-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-C₁-C₁₉알킬)₂, -P=O(-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(=O)-O-C₁-C₆알킬, -P(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-O-C₁-C₆알킬)₂, -P=O(-O-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(-O-C₁-C₆알킬)₂ 및 -P(-O-C₆-C₁₀아릴)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;

<38>

R_b는 R_a에 정의된 바와 같거나 또는 카르바모일, G-C₆알킬카르바모일 또는 디-G-C₆알킬카르바모일이며;

<39>

R_c 및 R_d는 각각 서로 독립해서 수소, G-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이고; 또

<40>

R₁ - R₃은 각각 서로 독립해서 G-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴임.

<41>

이들 화합물은 특히 순수한 중합체 및 공중합체의 형성을 가능하게 하므로 중합반응 개시제로서 적합하고, 특히 중합반응 공정에 사용하기에 적합하다.

<42>

상기 용어 중합체는 올리고머, 코올리고머, 중합체 및 공중합체, 예컨대 랜덤 블록, 멀티블록, 스타 또는 그래디언트 공중합체를 포함한다.

<43>

방법 기술에서 신규 화합물의 유익한 특성은 중합체, 특히 폴리프로필렌의 분자량을 감소시키기 위한 방법에서 및 폴리에틸렌의 분자량 또는 가교화의 제어증가를 달성하기 위한 방법에서 첨가제로서 적합한 점이다.

<44>

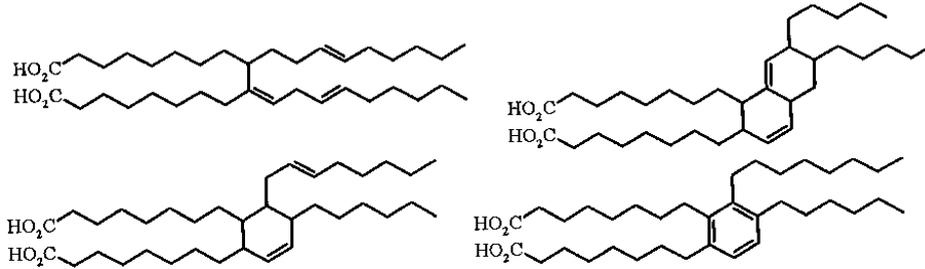
본 발명의 설명에 이용된 용어 및 표현은 다음 의미를 갖는 것이 바람직하다.

- <45> 상기 구체예 a)에서, 히드록실아민 에스테르 (Ia)중의 C₁-C₁₉알킬은 예컨대 C₁-C₆알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필 또는 n-, 이차- 또는 삼차-부틸 또는 직쇄 또는 측쇄 펜틸 또는 헥실, 또는 C₇-C₁₉알킬, 예컨대 직쇄 또는 측쇄 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 삼차노닐, 데실 또는 운데실, 또는 -(C=O)-라디칼과 함께 짝수의 C-원자를 갖는 C₄-C₂₀알칸오일, 예컨대 라우로일(C₁₂), 미리스토일(C₁₄), 팔미토일(C₁₆) 또는 스테아로일(C₁₈)을 형성하는 직쇄 C₁-C₁₉알킬이다.
- <46> C₆-C₁₀아릴은 예컨대 카르보시클릭 모노아릴 또는 디아릴, 바람직하게는 모노아릴, 예컨대 메틸, 에틸 또는 삼차부틸과 같은 C₁-C₄알킬, 예컨대 메톡시 또는 에톡시와 같은 C₁-C₄알콕시, 또는 염소와 같은 할로겐 등의 적합한 치환기에 의해 일치환 또는 이치환될 수 있는 페닐이다. 이치환된 경우, 2- 및 6-위치가 바람직하다.
- <47> -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₂-C₁₉알켄일, -C(=O)-C₂-C₄알켄일-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼 R_a는 적합한 치환기, 예컨대 플루오르 또는 염소에 의해 자유 가에서 치환될 수 있고, 또 바람직하게는 포르밀, 아세틸, 트리플루오로아세틸, 피발로일, 아크릴로일, 메타크릴로일, 올레오일, 신나모일, 벤조일, 2,6-크실로일, 삼차부톡시카르보닐, 에틸카르바모일 또는 페닐카르바모일이다.
- <48> R₁ - R₄로서 C₁-C₆알킬은 바람직하게는 C₁-C₄알킬, 특히 C₁-C₂알킬, 예컨대 메틸 또는 에틸이다. 특히 바람직하 구체예로서, R₁ - R₄는 메틸 또는 에틸이다. 다르게는, 치환기 R₁ - R₄의 1 내지 3개는 에틸이다. 나머지 치환기는 메틸이다.
- <49> R₅ 및 R₆은 바람직하게는 수소, C₁-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이고, 바람직하게는 메틸 또는 페닐이다.
- <50> R₅ 및 R₆은, Z이 2가 라디칼 -NR₁₁- (R₁₁ = H 또는 C₁-C₄알킬)일 때, 바람직하게는 산소이다.
- <51> Q는 직접결합(5-원 고리) 또는 이가 라디칼 -(CRR₈)-(6원 고리)이다.
- <52> 이가 라디칼 -(CR₇R₈)-중의 R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 바람직하게는 수소이지만, 상술한 바와 같은 C₁-C₄알킬, 예컨대 메틸일 수 있다.
- <53> 이가 라디칼 -NR₁₁-에서, R₁₁은 수소, 상술한 바와 같은 C₁-C₆알킬, 특히 메틸 또는 삼차부틸, 아릴, 예컨대 페닐이거나, 또는 상술한 바와 같은 아실 라디칼 R_a, 특히 포르밀, 아세틸, 트리플루오로아세틸, 피발로일, 벤조일, 2,6-크실로일, 삼차부톡시카르보닐, 에틸카르바모일 또는 페닐카르바모일이다.
- <54> 구체예 b)에서, 히드록실아민 에스테르(Ia)중의 아실 라디칼 R_a는 -P(=O)-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)₂-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-C₁-C₁₉알킬)₂, -P=O(-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(=O)-O-C₁-C₆알킬, -P(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-O-C₁-C₆알킬)₂, -P=O(-O-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(-O-C₁-C₆알킬)₂ 및 -P(-O-C₆-C₁₀아릴)₂로 구성된 군으로부터 선택된다. C₁-C₁₉알킬 및 C₆-C₁₀아릴은 상기 a)하에서 정의한 바와 같고, 예컨대 메틸 또는 페닐이다.
- <55> R₁ - R₄는 상기 a)하에서 정의한 바와 같다.
- <56> 마찬가지로, R₅, R₆, Q, R₇, R₈ 및 R₁₀은 상기 a)하에서 정의한 바와 같다.
- <57> 상기 구체예 b) 및 구체예 a)중의 Z₁은 산소 또는 이가 라디칼 -NR₁₁-이다. 다르게는, 구체예 b)에서 Z₁은 또한 이가 라디칼 -(CR₁₂R₁₃)-일 수 있으며, 이때 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃중의 하나는 수소 또는 C₁-C₆알킬이고 그 나머지는 C₁-C₆알킬; 예컨대 메톡시, 에톡시 또는 n-프로폭시와 같은 C₁-C₆알콕시; C₆-C₁₀아릴옥시; -O-C(=O)-H, -O-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -O-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일, -O-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -O-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -O-C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -O-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂로 구성된 군으로부터 선택된 아실옥시; C₁-C₆알킬아미노, 디-C₁-C₆알킬아미노, C₆-C₁₀아릴아미노;

-NH-C(=O)-H, -NH-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일, -NH-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-O-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -NH-C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -NH-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실아미노; -N[-C(=O)-C₁-C₁₉알킬]₂ 및 -N[-C(=O)-C₆-C₁₀아릴]₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 디아실아미노; 또는 N-아실-N-C₆알킬아미노이다.

<58> 아실옥시의 예는 포르밀옥시, 아세틸옥시, 트리플루오로아세톡시, 피발로일옥시, 벤조일옥시, 2,6-크실로일옥시, 삼차부톡시카르보닐옥시, 에틸카르바모일옥시 또는 페닐카르바모일옥시이다.

<59> -O-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일 또는 -C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴은 탄소원자의 개수가 많은, 예컨대 하기 화학식의 불포화 이합체 또는 삼합체 산으로부터 유도된 산 라디칼이다:



<60> 아실아미노의 예는 아세틸아미노, 피발로일아미노 및 삼차부톡시카르보닐아미노이다.

<62> 디아실아미노의 예는 N-아세틸-N-피발로일아미노 및 디아세틸아미노이다.

<63> 구체예 c)에서, 히드록실아민 에스테르 (Ib)중의 아실 라디칼 R_a는 -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₂-C₁₉알켄일, -C(=O)-C₂-C₄알켄일-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된다. 이들의 의미는 상기 구체예 a)에서 아실 라디칼 R_a의 정의에 상응한다. 아실 라디칼 R_a는 플루오르 또는 염소와 같은 적합한 치환기에 의해 자유 가상에서 치환될 수 있고 또 바람직하게는 포르밀, 아세틸, 트리플루오로아세틸, 피발로일, 벤조일, 2,6-디메틸벤조일, 삼차부톡시카르보닐, 에틸카르바모일 또는 페닐카르바모일이다.

<64> R₁ - R₄로서 C₁-C₆알킬은 구체예 a)에서는 바람직하게는 C₁-C₄알킬, 특히 메틸 또는 에틸이다.

<65> 페닐 고리는 바람직하게는 치환되지 않는다(m=0). 페닐 고리가 치환되면, 페닐 고리상의 적합한 치환기 A는 특히 아미노, 예컨대 메틸아미노 또는 에틸아미노와 같은 C₁-C₄알킬아미노, 예컨대 디메틸아미노 또는 디에틸아미노와 같은 C₁-C₄디알킬아미노, 히드록시, 옥소, 티오, -NO₂, 카르복시 및 할로젠으로 구성된 군으로부터 선택되거나 또는 상기와 같은 C₁-C₂₀알킬 및 예컨대 비닐 또는 알릴과 같은 C₂-C₂₀알켄일로 구성된 군으로부터 선택된 치환기이다.

<66> 구체예 d)는 열린사슬 히드록실아민 에스테르 (Ic)를 포함하며, 이때 R_a는 -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₂-C₁₉알켄일, -C(=O)-C₂-C₄알켄일-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된다. 이들의 의미는 구체예 a)중의 아실 라디칼 R_a의 정의에 상응한다. 바람직한 구체예로서, R_a는 -P(=O)-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)₂-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)-C₆-C₁₀아릴, -P(=O)(-C₁-C₁₉알킬)₂, -P(=O)(-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(=O)-O-C₁-C₆알킬, -P(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -P(=O)(-O-C₁-C₆알킬)₂, -P(=O)(-O-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(-O-C₁-C₆알킬)₂ 및 -P(-O-C₆-C₁₀아릴)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된다. 이들의 의미는 구체예 b)에서 인-함유 아실 기를 갖는 아실 라디칼 R_a의 정의에 상응한다.

<67> R_c 및 R_d는 또한 C₁-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이고; 또 R₁ - R₃은 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 삼차부틸, 페닐 또는 나프틸이다.

- <68> 본 발명의 바람직한 구체예는 다음 화합물을 제공한다:
- <69> a) 상기 화학식(Ia)의 화합물:
- <70> 식중에서,
- <71> R_a 는 $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-C(=O)-C_2-C_{19}$ 알켄일, $-C(=O)-C_2-C_4$ 알켄일- C_6-C_{10} 아릴, $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 아릴 및 $-C(=O)-N(C_1-C_6$ 알킬) $_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;
- <72> $R_1 - R_4$ 는 각각 C_1-C_2 알킬이며;
- <73> R_5 및 R_6 은 각각 서로 독립해서 수소 또는 C_6-C_{10} 알킬이거나; 또는 R_5 및 R_6 은 합쳐져서 산소이고;
- <74> Q 는 직접결합 또는 이가 라디칼 $-(CR_7R_8)-$ 또는 $-(CR_7R_8-CR_9R_{10})-$ 이며, 이때 R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 은 각각 서로 독립해서 수소이며; 또
- <75> Z_1 은 산소 또는 이가 라디칼 $-NR_{11}-$ 이고, 이때 R_{11} 은 수소, C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴임; 또는
- <76> b) 상기 화학식(Ia)의 화합물:
- <77> 식중에서,
- <78> R_a 는 $-P(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-P(=O)_2-C_1-C_{19}$ 알킬, $-P(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-P(=O)(-C_1-C_{19}$ 알킬) $_2$ 및 $-P(=O)(-C_6-C_{10}$ 아릴) $_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;
- <79> $R_1 - R_4$ 는 각각 C_1-C_2 알킬이며;
- <80> R_5 및 R_6 은 각각 서로 독립해서 수소 또는 C_6-C_{10} 알킬이거나; 또는 R_5 및 R_6 은 합쳐져서 산소이고;
- <81> Q 는 단일결합 또는 이가 라디칼 $-(CR_7R_8)-$ 또는 $-(CR_7R_8-CR_9R_{10})-$ 이며, 이때 R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 은 각각 서로 독립해서 수소이며; 또
- <82> Z_1 은 산소 또는 이가 라디칼 $-NR_{11}-$ 또는 $-(CR_{12}R_{13})-$ 이고, 이때
- <83> R_{11} 은 수소, C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴이고, 또는 서로 독립적으로
- <84> 라디칼 R_{12} 및 R_{13} 의 하나는 수소이고 그 나머지는 $-O-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-O-C(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-O-C(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-O-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-O-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 알킬, $-O-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 아릴 및 $-O-C(=O)-N(C_1-C_6$ 알킬) $_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실옥시임; 또는
- <85> c) 상기 화학식(Ib)의 화합물:
- <86> 식중에서,
- <87> R_a 는 $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 아릴 및 $-C(=O)-N(C_1-C_6$ 알킬) $_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;
- <88> $R_1 - R_4$ 는 각각 C_1-C_2 알킬이며; 또
- <89> m 은 0임; 또는
- <90> d) 상기 화학식(Ic)의 화합물:
- <91> 식중에서,
- <92> R_a 는 $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 아릴 및 $-C(=O)-N(C_1-C_6$ 알킬) $_2$, $-P(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-P(=O)_2-C_1-C_{19}$ 알킬, $-P(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-P(=O)(-C_1-C_{19}$ 알킬) $_2$, $-P(=O)(-C_6-C_{10}$ 아릴) $_2$, $-P(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-P(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-P(=O)(-O-C_1-C_6$ 알킬) $_2$, $-P(=O)(-O-C_6-C_{10}$

아틸)₂, -P(=O)-C₁-C₆알킬)₂ 및 -P(=O)-C₆-C₁₀아틸)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;

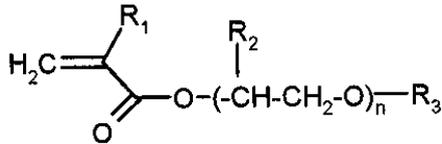
- <93> R_b는 R_a에 정의된 바와 같거나 또는 카르바모일, C-C₆알킬카르바모일 또는 디-C-C₆알킬카르바모일이며;
- <94> R_c 및 R_d는 각각 서로 독립해서 수소, G-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아틸이고; 또
- <95> R₁ - R₃은 각각 서로 독립해서 G-C₂알킬 또는 C₆-C₁₀아틸임.
- <96> 본 발명의 특히 바람직한 구체예는 다음 화합물을 제공한다:
- <97> a) 상기 화학식(Ia)의 화합물:
- <98> 식중에서,
- <99> R_a는 -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, 벤조일 및 -C(=O)-O-C₁-C₆알킬로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;
- <100> R₁ - R₄는 각각 C₁-C₂알킬이며;
- <101> R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립해서 수소 또는 메틸이거나 또는 R₅ 및 R₆은 합쳐져서 산소이고;
- <102> Q는 직접결합 또는 이가 라디칼 -(CR₇R₈)- 또는 -(CR₇R₈-CR₉R₁₀)- 이며, 이때 R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 독립해서 수소이며; 또
- <103> Z₁은 산소 또는 이가 라디칼 -NR₁₁- 이고, 이때
- <104> R₁₁은 수소, C₁-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아틸임; 또는
- <105> b) 상기 화학식(Ia)의 화합물:
- <106> 식중에서,
- <107> R_a는 -P(=O)₂-C₁-C₁₉알킬, -P=O(-C₁-C₁₉알킬)₂ 및 -P=O(-C₆-C₁₀아틸)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;
- <108> R₁ - R₄는 각각 C₁-C₂알킬이며;
- <109> R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립해서 수소 또는 G-C₆알킬이거나; 또는 R₅ 및 R₆은 합쳐져서 산소이고;
- <110> Q는 단일결합 또는 이가 라디칼 -(CR₇R₈)- 또는 -(CR₇R₈-CR₉R₁₀)- 이며, 이때 R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 독립해서 수소이며; 또
- <111> Z₁은 산소 또는 이가 라디칼 -NR₁₁- 또는 -(CR₁₂R₁₃)- 이고, 이때
- <112> R₁₁은 수소, C₁-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아틸이고, 또는 서로 독립적으로
- <113> 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃의 하나는 수소이고 그 나머지는 -O-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, 벤조일, -O-C(=O)-O-C₁-C₆알킬 및 벤질옥시카르보닐옥시로 구성된 군으로부터 선택된 아실옥시임; 또는
- <114> c) 상기 화학식(Ib)의 화합물:
- <115> 식중에서,
- <116> R_a는 -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, 벤조일 및 -C(=O)-O-C₁-C₆알킬로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;
- <117> R₁ - R₄는 각각 C₁-C₂알킬이며; 또
- <118> m은 0임; 또는
- <119> d) 상기 화학식(Ic)의 화합물:
- <120> 식중에서,

- <121> R_a 는 $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, 벤조일, $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-P(=O)_2-C_1-C_{19}$ 알킬, $-P=O(-C_1-C_{19}알킬)_2$ 및 $-P=O(-C_6-C_{10}아릴)_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;
- <122> R_b 는 R_a 에 정의된 바와 같거나 또는 카르바모일, $G-C_6$ 알킬카르바모일 또는 디- $G-C_6$ 알킬카르바모일이며;
- <123> R_c 및 R_d 는 각각 서로 독립해서 수소, $G-C_6$ 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴이고; 또
- <124> $R_1 - R_3$ 은 각각 서로 독립해서 $G-C_2$ 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴임.
- <125> 구체에 a)-d)에 따른 상술한 화합물은 신규한 것이며 공지방법에 의해 제조할 수 있다. 상기 화합물들은 하나 이상의 에틸렌성 불포화, 중합성 단량체 또는 올리고머 또는 상술한 구체에 a) 내지 d)의 하나에 따른 화합물을 포함하는 중합성 조성물에서 중합반응 보조제 또는 중합반응 개시제로서 존재한다.
- <126> 따라서, 본 발명은 또한,
- <127> A) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 중합성 단량체 또는 올리고머; 및
- <128> B) 하나 이상의 상술한 화합물 a) 내지 d)를 포함하는 조성물을 제공한다.
- <129> 적합한 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머는 자유 라디칼 중합반응 방법을 이용하여 공지 방법에 의해 중합될 수 있다.
- <130> 자유 라디칼 중합반응에 적합한 단량체는 알켄, 콘쥬게이트된 디엔, 스티렌, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, 아크릴산, 아크릴산 유도체, 비닐 할라이드 및 비닐리텐 할라이드로 구성된 군으로부터 선택된 에틸렌성 불포화 중합성 단량체이다.
- <131> 알켄 및 콘쥬게이트된 알켄의 예는 에틸렌, 이소프렌, 1,3-부타디엔 및 $\alpha-\beta C_{18}$ 알켄이다.
- <132> 적합한 스티렌은, 히드록시, 예컨대 메톡시 또는 에톡시와 같은 C_1-C_4 알콕시, 예컨대 염소와 같은 할로젠, 아미노 및 예컨대 메틸 또는 에틸과 같은 C_1-C_4 알킬로 구성된 군으로부터 선택된 1 내지 3개의 치환기에 의해 페닐기상에서 치환될 수 있다.
- <133> 적합한 아크릴산 유도체는 예컨대 C_1-C_6 알킬아크릴산, 아마이드, 니트릴, 아크릴산의 무수물 및 염 및 C_1-C_4 알킬아크릴산, C_1-C_{24} 알킬 아크릴레이트 및 $G-C_{24}$ 알킬- C_1-C_4 알킬아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된다.
- <134> 특히 바람직한 아크릴산 유도체는 메타크릴산 또는 그의 염, 아크릴산 무수물 및 메타크릴산 무수물, C_1-C_{24} 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 모노- 또는 디- C_1-C_4 알킬아미노- C_2-C_4 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 히드록시- C_2-C_4 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, $(C_1-C_4알킬)_3$ 실릴옥시- C_2-C_4 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, $(C_1-C_4알킬)_3$ 실릴- C_2-C_4 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 헥세로시클릴- C_2-C_4 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 치환된 C_1-C_{24} 알콕시기에 의해 에스테르화될 수 있는 폴리- C_2-C_4 알킬렌 글리콜 에스테르를 갖는 아크릴 및 메타크릴 에스테르, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드, 아크릴산 및 메타크릴산의 모노- 또는 디- C_1-C_6 알킬아미드, 아크릴산 및 메타크릴산의 아미노- $G-C_4$ 알킬아미드 및 아크릴로니트릴이다.
- <135> 아크릴산 또는 메타크릴산의 적합한 염은 예컨대 $(C_1-C_4알킬)_4$ 암모늄 또는 $(C_1-C_4알킬)_3NH$ 염, 예컨대 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 트리메틸암모늄 또는 트리에틸암모늄염, 트리메틸-2-히드록시에틸암모늄 또는 트리에틸-2-히드록시에틸암모늄염, 디메틸-2-히드록시에틸암모늄 또는 디에틸-2-히드록시에틸암모늄염이다.
- <136> 적합한 C_1-C_{24} 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트는 예컨대 메틸, 에틸, n-부틸, 이소부틸, 삼차부틸, 2-에틸헥실, 이소보르닐, 이소데실, 라우릴, 미리스틸, 스테아릴 또는 베헤닐에 의해 에스테르화된다.
- <137> 모노- 또는 디- C_1-C_4 알킬아미노- C_2-C_4 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트는 2-모노메틸아미노에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 및 상응하는 2-모노에틸아미노에틸 또는 2-디에틸아미노에틸 에스테르 및 또한 2-삼차부틸아미노에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이다.

<138> 히드록시-C₂-C₄알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예는 2-히드록시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트(HEA, HEMA) 및 2-히드록시프로필 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트(HPA, HPMA)이다.

<139> 실릴옥시-C₂-C₄알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예는 2-트리메틸실릴옥시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트(TMS-HEA, TMS-HEMA)이다. (C₁-C₄알킬)₃실릴-C₂-C₄알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트는 2-트리메틸실릴에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 및 3-트리메틸실릴-n-프로필 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이다.

<140> 치환된 C₁-C₂₄알콕시 기에 의해 에스테르화될 수 있는 폴리-C₂-C₄ 알킬렌 글리콜 에스테르 기를 갖는 아크릴 또는 메타크릴 에스테르는 다음 화학식을 갖는다:



<141>

<142> 식중에서,

<143> R₁ 및 R₂는 각각 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이고 또 R₃은 C₁-C₂₄알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 또는 삼차부틸, n-펜틸 또는 네오펜틸, 라우릴, 미리스틸 또는 스테아릴, 또는 아릴-C₁-C₂₄알킬, 예컨대 벤질 또는 페닐-n-노닐 또는 C₁-C₂₄알킬라우릴 또는 C₁-C₂₄알킬아릴-C₁-C₂₄알킬임.

<144> 헤테로고리-C₂-C₄알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예는 2-(N-모르폴리닐, -2-피리딜, -1-이미다졸릴, -2-옥소-1-피롤리디닐, -4-메틸피페리딘-1-일 또는 -2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이다.

<145> 상술한 아크릴산 및 메타크릴산의 모노- 또는 디- C₁-C₄알킬아미드, 아크릴산 및 메타크릴산의 디- C₁-C₄알킬아미노- C₂-C₄알킬아미드 또는 아크릴산 및 메타크릴산의 아미노- C₂-C₄알킬아미드의 예는 N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, 2-(N,N-디메틸아미노에틸)아크릴아미드, 2-(N,N-디메틸아미노에틸)메타크릴아미드, 2-아미노에틸아크릴아미드 및 2-아미노에틸메타크릴아미드이다.

<146> 상술한 아크릴산 유도체는 중합성 조성물에 단량체로서 존재하거나 아크릴산과 혼합물로 존재한다.

<147> 상기 조성물에서, 성분 B)는 성분 A)에 대하여 0.01 내지 30몰%, 바람직하게는 0.05 내지 10몰%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1.0 몰%의 비율로 존재한다.

<148> 본 발명에 따른 바람직한 조성물은,

<149> A) 단량체성 및 올리고머성 알켄, 스티렌, 콘쥬게이트된 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, 아크릴산, C₁-C₄알킬아크릴산, 아미드, 니트릴, 아크릴산의 무수물 및 염 및 C₁-C₄알킬아크릴산, C₁-C₂₄알킬 아크릴레이트, C₁-C₂₄알킬-C₁-C₄ 알킬아크릴레이트, 비닐 할라이드 및 비닐리텐 할라이드로 구성된 군으로부터 선택된, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 중합성 단량체 또는 올리고머; 및

<150> B) 하나 이상의 상술한 화합물 a)- d)를 포함하는 조성물이다.

<151> 상술한 조성물은 중합반응 후에 다른 성분으로 또한 부가될 수 있는 통상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 소량으로 부가될 수 있으며, 예컨대 UV 흡수제 또는 광 안정화제, 예컨대 히드록시페닐벤조트리아졸, 히드록시페닐벤조페논, 옥살아미드 및 히드록시페닐-s-트리아진으로 구성된 군으로부터 선택된 화합물이다. 특히 적합한 광 안정화제는 입체장애 아민(HALS), 예컨대 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진 또는 2-히드록시페닐-2H-벤조트리아졸형으로 구성된 군으로부터 선택된다. 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진형의 광 안정화제의 예는 특허문헌, 예컨대 US-A-4,619,956호, EP-A-434 608호, US-A-5,198,498호, US-A-5,322,868호, US-A-5,369,140호, US-A-5,298,067호, WO-94/18278호, EP-A-704 437호, GB-A-2,297,091호 또는 WO-96/28431호로부터 공지되어 있다.

- <152> 상기 조성물은 기타 통상의 첨가제, 예컨대 탄산칼슘, 실리케이트, 유리 또는 유리섬유 물질과 같은 충전제, 활석, 카올린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본블랙, 흑연, 분말화된 나무 및 다른 천연 물질로부터의 분말화된 또는 섬유상 물질, 합성 섬유, 가스제, 윤활제, 유화제, 안료, 유체화제, 촉매, 광학 증백제, 방염제, 대전방지제 또는 발포제를 더 포함할 수 있다.
- <153> 상술한 중합체는 조성물의 함량을 기준하여 약 0.01 내지 99.0중량%, 바람직하게는 0.1 내지 95중량%, 특히 1.0 내지 90.0중량%, 더욱 특히 5.0 내지 80.0 중량%의 농도로 조성물에 존재한다.
- <154> 본 발명은 또한 본 발명의 구체에 a) 내지 d)에 따른 상술한 신규 화합물 또는 히드록시기가 정의된 아실 라디칼 R_a에 의해 에스테르화된 공지 히드록실아민을 사용한 자유 라디칼 중합반응에 의해 상술한 올리고머, 코올리고머, 중합체 또는 공중합체를 제조하는 방법을 제공한다.
- <155> 본 발명의 바람직한 구체에는 α) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 중합성 단량체 또는 올리고머; 및 β) 상기 정의된 신규 화합물 a) 내지 d)중의 하나를 포함하는 조성물을 자유 라디칼 중합반응의 반응 조건에 처리시키는 것을 특징으로하는 자유 라디칼 중합반응에 의해 올리고머, 코올리고머, 중합체 또는 공중합체를 제조하는 방법도 제공한다.
- <156> 본 발명은 또한 α) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 중합성 단량체 또는 올리고머; 및 β) 하기 정의된 화학식(Ia)의 화합물, 화학식(Ib)의 화합물 또는 화학식(Ic)의 화합물의 하나 이상을 포함하는 조성물을 자유 라디칼 중합반응의 반응 조건에 처리시키는 것을 특징으로 하는, 자유 라디칼 중합반응에 의해 올리고머, 코올리고머, 중합체 또는 공중합체를 제조하는 방법도 제공한다:
- <157> R_a는 -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₂-C₁₉알켄일, -C(=O)-C₂-C₄알켄일-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂, -P(=O)-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)₂-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-C₁-C₁₉알킬)₂, -P=O(-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(=O)-O-C₁-C₆알킬, -P(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-O-C₁-C₆알킬)₂, -P=O(-O-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(-O-C₁-C₆알킬)₂ 및 -P(-O-C₆-C₁₀아릴)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;
- <158> R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며;
- <159> R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립해서 수소, C₁-C₆알킬 또는 C₆ -C₁₀아릴이거나; 또는 R₅ 및 R₆은 합쳐져서 산소이고;
- <160> Q는 직접결합 또는 이가 라디칼 -(CR₇R₈)- 또는 -(CR₇R₈-CR₉R₁₀)- 이며, 이때 R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 독립해서 수소 또는 C₁-C₆알킬이며; 또
- <161> Z₁은 산소 또는 이가 라디칼 -NR₁₁- 또는 -(CR₁₂R₁₃)- 이고, 이때
- <162> R₁₁은 수소, C₁-C₆알킬, C₆-C₁₀아릴 또는 상술한 의미중의 하나를 갖는 아실 라디칼 R_a이거나; 또는 서로 독립적으로,
- <163> R₁₂ 및 R₁₃은 각각 수소 또는 C₁-C₆알킬이거나; 또는
- <164> 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃의 하나는 수소 또는 C₁-C₆알킬이고 그 나머지는 C₁-C₆알킬, C₁-C₆알콕시, 아릴옥시; -O-C(=O)-H, -O-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -O-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일, -O-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -O-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -O-C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -O-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실옥시; C₁-C₆알킬아미노, 디-C₁-C₆알킬아미노, C₆-C₁₀아릴아미노; -NH-C(=O)-H, -NH-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일, -NH-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-O-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -NH-C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -NH-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실아미노; -N[-C(=O)-C₁-C₁₉알킬]₂, -N[-C(=O)-C₆-C₁₀아릴]₂, -N[-C(=O)-C₁-C₆알킬렌-C(=O)-], -N[-C(=O)-C₂-C₆알켄일렌-C(=O)-] 로 구성된 군으로부터

선택된 디아실아미노; 및 프탈이미도 또는 N-아실-N-(C₆알킬)아미노이고; 또는

<165> 2개 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃이 합쳐져서 옥소인 화학식(Ia)의 화합물; 또는

<166> R_a는 -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼 이고;

<167> R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며;

<168> A는 페닐 고리상의 치환기이고; 또

<169> m은 1 내지 4의 정수인 화학식(Ib)의 화합물; 또는

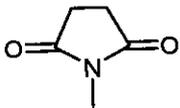
<170> R_a는 -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₂-C₁₉알켄일, -C(=O)-C₂-C₄알켄일-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂, -P(=O)-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)₂-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-C₁-C₁₉알킬)₂, -P=O(-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(=O)-O-C₁-C₆알킬, -P(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-O-C₁-C₆알킬)₂, -P=O(-O-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(-O-C₁-C₆알킬)₂ 및 -P(-O-C₆-C₁₀아릴)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;

<171> R_b는 수소, 카르바모일, C₁-C₆알킬카르바모일, 디-C₁-C₆알킬카르바모일이거나 또는 R_a에 정의된 바와 같 으며;

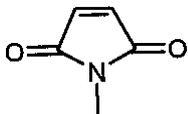
<172> R_c 및 R_d는 각각 서로 독립해서 수소, G-C₂₀알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이고; 또

<173> R₁ - R₃은 각각 서로 독립해서 수소, G-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴인 화학식(Ic)의 화합물.

<174> 상기 히드록실아민 에스테르(Ia)에서, R₂ 및 R₁₃으로서 디아실아미노는 예컨대 부분 화학식이

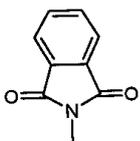


<175> 인 -N[-C(=O)-C₁-C₆알킬렌-C(=O)-]; 또는 부분 화학식이



<177> 인 -N[-C(=O)-C₂-C₆알켄일렌-C(=O)-]; 또는

<179> 프탈이미도 기



<180> 이다.

<182> 자유 라디칼 중합반응은 초음파, 가열 또는 γ-선 내지 마이크로파 범위의 전자기 방사선 처리에 의한 상기 정의된 개시제의 분해에 의해 실시된다. 상기 개시제는 열적으로, 바람직하게는 50℃ 내지 160℃의 온도, 특히 80℃ 내지 150℃의 온도에서 분해된다. 중합공정이 완료된 후, 반응 혼합물을 60℃ 미만의 온도, 바람직하

게는 실온으로 냉각시킬 수 있다.

- <183> 다른 방법 구체예로서, 상기 중합반응은 약 800 내지 1200 nm의 적외선(NIR) 광을 제공하는 에너지 집 중적 광원 존재하에서 실시된다. 이러한 광원은 AdPhos (www.adphos.de 참조)로부터 시판되고 있다. 이러한 광원의 높은 열 에너지는 상술한 중합반응 개시제의 존재하에서 열경화성 래커(특히 분말 도료 또는 접착제)의 제조에 특히 적합하다. 상기 래커중의 추가의 성분은 투명 코팅 또는 안료 코팅의 제조에 통상적으로 사용되는 성분이다.
- <184> 중합반응은 물 또는 유기 용매 또는 이들의 혼합물 존재하에서 실시될 수 있다. 추가적인 공용매 또는 계면활성제, 예컨대 글리콜 또는 카르복시산의 암모늄염을 반응 혼합물에 부가할 수 있다. 상술한 단량체 또는 올리고머는 중합체의 단량체 함량을 기준하여 1.0 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 5.0 내지 99.9 중량%, 특히 바람직하게는 50.0 내지 99.9 중량%의 농도로 상기 반응 혼합물중에 존재할 수 있다. 적합한 유기 용매는 알칸(헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄), 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 크실렌), 할로겐화된 탄화수소(클로로벤젠), 알칸올(메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르), 에스테르(에틸 아세테이트) 또는 에테르(디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜, 디메틸에테르, 테트라히드로푸란) 또는 이들의 혼합물이다.
- <185> 물을 용매로 사용할 때, 수혼화성 또는 친수성 용매를 반응 혼합물에 부가할 수 있다. 상기 반응 혼합 물이 중합반응 동안 단일한 균질 상으로 유지되고 석출 또는 상분리가 전혀 일어나지 않도록 주의해야한다. 적 합한 공용매는 지방족 알코올, 글리콜, 에테르, 글리콜 에테르, 피롤리딘, N-알킬피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 아미드, 카르복시산 및 이들의 염, 에스테르, 유기 술피드, 술폰사이드, 술폰, 알코올 유 도체, 히드록시에테르 유도체, 예컨대 부틸 카르비톨 또는 셀로솔브, 아미노 알코올, 케톤, 이들의 유도체 및 혼합물, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 디옥산, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세 롤, 디프로필렌 글리콜, 테트라히드로푸란 또는 기타 수용성 또는 수혼화성 용매 또는 이들의 혼합물로 구성된 균으로부터 선택될 수 있다.
- <186> 친수성 단량체, 중합체 및 공중합체는 통상의 방법, 예컨대 증류, 석출, 추출, pH의 변화 또는 기타 통 상의 분리 방법에 의해 반응 혼합물로부터 분리될 수 있다.
- <187> 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 중합체는 1000 내지 400 000 g/몰, 바람직하게는 2000 내지 250 000 g/몰, 특히 바람직하게는 2000 내지 200 000 g/몰의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 수평균 분자량은 겔 투 과 크로마토그래피(GPC), 매트릭스 보조 LASER 흡착/이온화 질량 스펙트럼 (MALDI-MS)에 의해 또는 개시제가 단 량체로부터 구별될 수 있는 기를 갖고 있는 경우, NMR 스펙트럼에 의해 또는 기타 통상의 방법에 의해 측정될 수 있다.
- <188> 따라서 본 발명은 신규 올리고머, 코올리고머, 중합체 또는 공중합체, 예컨대 랜덤 블록, 멀티블록, 스 타 또는 그라디언트 공중합체의 제조방법을 제공한다.
- <189> 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 중합체 및 본 발명의 조성물은 방법 기술에서 다양한 용도로, 예컨대 접착제, 세탁 보조제, 세제, 분산제, 유화제, 계면활성제, 소포제, 접착증진제, 부식억제제, 점도 향상 제, 윤활제, 유동 향상제, 증점제, 가교제로서; 물 처리용 첨가제, 전자재료, 도료 및 니스, 코팅, 잉크, 사진 현상제, 초음파흡수제, 화장품, 보존제 또는 살생물제 또는 변형제 및 아스팔트, 직물, 세라믹 및 나무용 보조 제로서 사용될 수 있다.
- <190> 본 발명은 또한 상술한 신규 화합물 또는 히드록시기가 상기 정의된 아실 라디칼 R₆에 의해 에스테르화 되는 공지 히드록실아민 에스테르를 사용하여, 폴리프로필렌, 프로필렌 공중합체 또는 폴리프로필렌 배합물의 분자량을 저하시키기 위한 일반적으로 이용될 수 있는 방법을 제공한다.
- <191> 통상의 배합방법, 예컨대 압출 또는 사출성형에 의해 폴리올레핀 등급(상이한 몰 질량, 용융 점도, 밀 도, 몰 질량 분포 등을 갖는 중합체형)을 제어 제조하는 것은 중합체 제조자 및 중합체 가공업자/배합자들에 의 해 적용되는 방법이다.
- <192> 상기 중합체 방법 공정에 의해 소망하는 변수, 예컨대 용융 점도를 설정하는 것은 적용한 첨가제의 제 어 반응성 및 작용형태에 따라 현저하게 상이하다.
- <193> 폴리올레핀의 용융점도(유동성)를 조절하기 위한 자유 라디칼 형성제의 사용은 일반적으로 공지된 방법 이다. 이러한 방법이 분자량 저하(분해)를 초래하는지 또는 분자량 증가(가교)를 초래하는지는 주로 폴리올레핀 의 화학구조에 따라 상이하다.

<194> 중합체-가공 공정중의 폴리프로필렌 형의 중합체와 자유 라디칼 형성제와의 반응은 일반적으로 중합체 분해를 초래하는 반면, 폴리에틸렌형의 중합체는 가교되는 경향이 있다. 언급될 만한 예는 필립스 촉매(LDPE) 또는 메탈로센 촉매(LLDPE)에 의해 얻을 수 있는 폴리에틸렌 형이다. 자유 라디칼 형성제의 존재하에서 가공되면 사슬 분해되는 경향이 있는, 지글러 방법에 의해 제조된 폴리에틸렌형은 예외이다.

<195> 공중합체 및 삼중합체 또는 공중합체 배합물인 경우, 고 비율의 프로필렌은 폴리프로필렌과 유사한 특징을 나타내는 반면에, 고 비율의 에틸렌은 폴리에틸렌과 유사한 특징을 나타낸다. 상술한 공중합체 및 삼중합체 또는 공중합체 배합물이 다중 불포화 올레핀 비율을 포함하면, 가교 가능성은 유리 이중결합의 농도 감소에 따라서 감소된다.

<196> 폴리프로필렌(PP)이 저분자량이고 분자량 분포가 협소한 생성물을 생성하는 제어분해는 "제어 유동성"을 갖는 폴리프로필렌(CR-PP)을 제조함에 있어 상업적으로 중요한 공정이다. 특정 PP 등급("반응기 등급")은 촉매계(메탈로센 촉매, 지글러 촉매)의 합성 방법을 최적화하는 것에 의해 얻을 수 있고, 표준 PP 등급은 합성 이후의 가공 공정에 의한 가공 기술에서 흔히 변형된다.

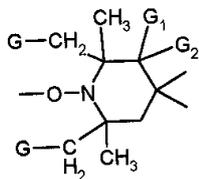
<197> 공지 분해 방법은 열적으로, 특히 280°C 이상의 온도에서 또는 자유 라디칼 생성제의 존재하에서 실시된다. 상기 방법 기술에서, 자유 라디칼 유도된 공정은 180°C 이상의 온도에서 압출기 또는 사출성형기에 의해 실시된다. 이용된 자유 라디칼 생성제는 가공 공정중에 회석형태(PP 마스터믹스, 오일에 회석, 무기 지지체상에 안정화됨)의 액체로서 부가되는 유기 과산화물이다. 상기 가공 조건하에서, 과산화물은 자유 라디칼로 분해되며, 상기 자유 라디칼은 사슬 분해 반응을 개시하여서 소망하는 유동 특성(용융 점도)을 갖는 중합체를 형성한다. PP가 분해되어 저분자량(높은 용융 유동비(MFR)를 갖는 생성물을 형성하는 것은 일반적으로 점도 파괴 또는 점도 파괴 공정이라 칭한다.

<198> CR-PP 등급은 낮은 용융 점도가 경제적인 가공에 필수적인 섬유용 및 사출성형에 주로 이용된다. 최근에는 다양한 범위의 용융 점도 또는 분자량이 방법 기술에 요구되고 있다.

<199> 분자량 이외에 중합체의 가공 특성에 영향을 주는 다른 변수는 분자량 분포(MWD)이다. 넓은 MWD를 갖는 중합체 등급은 섬유 방사 공정에서 낮은 풀오프(pull off) 속도에서 중합체의 배향 특성을 향상시키는 반면에, 높은 풀오프 속도 및 넓은 MWD에서 그 반대이다. 이 때문에 방사 공정에서 향상된 연속성을 달성하기 위하여 높은 풀오프 속도에서 좁은 MWD를 갖는 것이 필수적이다.

<200> 과산화물의 사용은, 중합체 가공의 통상적인 온도 보다 일반적으로 낮은 이들의 분해온도로 인하여 오직 제한된 "가공 온도 창"이 얻어지므로 불리하다. 또한 과산화물을 저장, 취급 및 가공하는 동안 엄격한 통제 가 가해진다. 과산화물의 다른 결점은 중합체와 분해없는 용융배합이 불가능한 점이다.

<201> 과산화물과는 별도로, 다른 자유 라디칼 공급원, 예컨대 큐밀 계를 기본한 C-라디칼 생성제가 공지되어 있지만, 이들은 280°C 이상의 온도에서만 사용될 수 있다. WO 97/49737호는 하기 기를 함유하는 NOR-HALS 화합물을 사용하여 280°C 이상의 온도에서 중합체의 분자량을 감소시키는 방법을 개시하고 있다:



<202> 식중에서, G는 수소 또는 메틸이고 또 G₁ 및 G₂는 각각 수소, 메틸이거나 또는 합쳐져서 옥소이다. 이들 공지 NOR-HALS 화합물은 280°C 이상의 온도에서만 적합한 중합체 분해를 생성한다. 대부분의 중합체는 상기 온도 미만, 160 내지 280°C의 온도에서 가공되므로, 저온에서 이용될 수 있는 화합물이 특히 필요로 하였다.

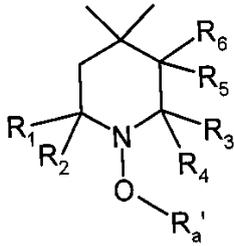
<204> 따라서, 본 발명의 목적은 CR-PP의 제조방법에 적합하고 바람직하지 않은 높은 공정 온도 또는 과산화물의 사용과 관련된 문제, 예컨대 안전성 문제를 해결하는 화합물을 제공하는 것이다.

<205> 놀랍게도, 다양한 구조의 열린사슬 및 고리상 히드록실아민은, 이들이 >NO-H 기상의 아실 라디칼에 의해 에스테르화되면 자유 라디칼 형성제로서 특히 적합하다는 것이 밝혀졌다.

<206> 본 발명은 하나 이상의 히드록실아민 에스테르 또는 하나의 하기 화학식(I)의 히드록실아민 에스테르의 중합체를 분해될 폴리프로필렌, 프로필렌 공중합체 또는 폴리프로필렌 배합물에 부가하고 그 혼합물을 가열하는

것을 특징으로하는, 폴리프로필렌, 프로필렌 공중합체 또는 폴리프로필렌 배합물의 분자량을 감소시키는 방법에도 관한 것이다:

화학식 I

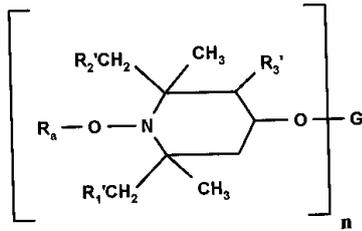


- <207>
- <208> 식중에서,
- <209> R_a'는 모노아실 또는 디아실 라디칼이고;
- <210> R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며; 또
- <211> R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립적으로 수소, G-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이거나; 또는
- <212> R₅ 및 R₆은 합쳐져서 산소임.
- <213> R_a'가 C₂-C₁₈알칸오일 또는 C₆-C₆알켄오일인 화학식(I)의 화합물을 사용하는 방법이 바람직하다.
- <214> 모노아실 라디칼 R_a'는 예컨대 C 라디칼과 일개의 산 작용기를 포함하는 일염기성 유기 산으로부터 유도된 아실 라디칼, 즉 부분 화학식 -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₂-C₁₉알켄일, -C(=O)-C₂-C₄알켄일-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂의 상술한 아실 라디칼중의 하나이다.
- <215> R_a'가 모노아실 라디칼이면, 히드록실아민 에스테르(I)는 단량체성 또는 이합체성 구조를 갖는다. 따라서, 이합체성 구조는 4-위치에서 적합한 이가 치환기를 갖고 이들은 이들의 4-위치를 통하여 화합물(I)에 의해 말단 위치에서 치환된다(α, ω-치환).
- <216> 용어 히드록실아민 에스테르는 단량체성 및 올리고머성 화합물을 포함하며 화학식(I)의 화합물에 의해 형성된 중합체도 포함한다.
- <217> 디아실 라디칼 R_a'는 예컨대 C 라디칼과 2개의 산 작용기를 포함하는 일염기성 유기 산으로부터 유도된 아실 라디칼, 즉 지방족, 방향족 또는 시클로지방족 디카르복시산으로부터 유도된 디아실 라디칼이다.
- <218> 적합한 지방족 디카르복시산은 2 내지 40개 탄소원자를 가지며, 예컨대 옥살산, 말론산, 디메틸말론산, 숙신산, 피멜산, 아디프산, 트리메틸아디프산, 세바스산, 아젤라산 및 이합체화된 산(올레산과 같은 불포화 지방족 카르복시산의 이합체화 생성물), 알킬화된 말론산 및 숙신산, 즉 옥타데실숙신산이다.
- <219> 적합한 시클로지방족 디카르복시산은 예컨대 1,3-시클로부탄디카르복시산, 1,3-시클로펜탄디카르복시산, 1,3- 및 1,4-시클로헥산디카르복시산, 1,3- 및 1,4-(디카르복시메틸)시클로헥산 또는 4,4'-디시클로헥실디카르복시산이다.
- <220> 적합한 방향족 디카르복시산은 예컨대 테레프탈산, 이소프탈산, o-프탈산, 및 1,3-, 1,4-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌디카르복시산, 4,4'-비페닐디카르복시산, 비스(4-카르복시페닐)술폰, 4,4'-벤조페논디카르복시산, 1,1,3-트리메틸-5-카르복시-3-(p-카르복시페닐)인단, 비스(4-카르복시페닐)에테르, 비스(p-카르복시페닐)메탄 또는 비스(p-카르복시페닐)에탄이다.
- <221> 방향족 디카르복시산, 특히 테레프탈산, 이소프탈산 및 2,6-나프탈렌디카르복시산이 바람직하다.
- <222> 다른 적합한 디카르복시산은 -CO-NH-기를 함유하는 것이다. 이들은 DE-A-2,414,349호에 개시되어 있다. 또한 N-헤테로시클릭 고리를 함유하는 디카르복시산, 즉 카르복시알킬화, 카르복시페닐화 또는 카르복시벤질화

된 모노아민-s-트리아진디카르복시산으로부터 유도된 것(DE-A-2,121,184호 및 2,533,675호 참조), 모노히단토인 또는 비스히단토인, 할로겐화되거나 할로겐화되지 않은 벤즈이미다졸 또는 파라반산도 또한 적합하다. 카르복시알킬기는 3 내지 20개의 탄소원자를 가질 수 있다.

<223> R'_a가 디아실 라디칼이고 적합한 작용기, 예컨대 히드록시 또는 아미노가 4-위치에 존재하면, 화학식 (I)의 화합물은 중합체 구조, 예컨대 폴리에스테르, 폴리에스테르아미드, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트 또는 폴리이미드 에스테르이다.

<224> 입체장애 아민 유도체로 구성된 군에 속하는 화학식(I)의 화합물, 예컨대 하기 화학식(IA)의 화합물을 사용하는 방법이 특히 중요하다:



(IA)

<225> 식중에서, n은 1 내지 4의 정수이고, R_a는 아실이고 또 R₁' , R₂' 및 R₃'는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이며; 또

<227> G는 다음 정의를 갖는다:

<228> n = 1 이면,

<229> 수소, 하나 이상의 산소원자를 중간에 포함할 수 있는 C₁-C₁₈알킬, 2-시아노에틸, 벤질, 글리시딜, 지방족, 시클로지방족, 방향지방족, 불포화 또는 방향족 디카르복시산, 카르복시산 또는 인-함유 산의 일가 라디칼 또는 일가 실릴 라디칼, 바람직하게는 2 내지 18개 탄소원자를 갖는 지방족 카르복시산의 아실 라디칼, 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 시클로지방족 카르복시산의 아실 라디칼, 3 내지 5개 탄소원자를 갖는 α, β-불포화 카르복시산의 아실 라디칼 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 방향족 카르복시산의 아실 라디칼이며, 이때 카르복시산은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 부분에서 1 내지 3개의 -COOZ¹ 기에 의해 치환될 수 있고, 이때 Z¹은 수소, C₁-C₂₀알킬, C₃-C₁₂알켄일, C₆-C₇시클로알킬, 페닐 또는 벤질이거나; 또는

<230> n = 2 이면,

<231> C₂-C₁₂알킬렌, C₄-C₁₂알켄일렌, 크실릴렌, 지방족, 시클로지방족, 방향지방족 또는 방향족 디카르복시산, 디카르복시산 또는 인-함유 산의 이가 산 라디칼, 또는 이가 실릴 라디칼, 바람직하게는 2 내지 36개 탄소원자를 갖는 지방족 디카르복시산의 아실 라디칼, 8 내지 14개 탄소원자를 갖는 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산의 아실 라디칼 또는 8 내지 14개 탄소원자를 갖는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산의 아실 라디칼이고, 이때 디카르복시산은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 부분에서 1 또는 2개의 -COOZ¹ 기에 의해 치환될 수 있고, Z¹은 상기 정의한 바와 같고; 또는

<232> n = 3 이면,

<233> 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 트리카르복시산의 삼가 산 라디칼이고, 이때 삼가 라디칼은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 부분에서 -COOZ¹ 기에 의해 치환될 수 있고, Z¹은 상기 정의한 바와 같고; 또는 방향족 트리카르복시산 또는 인-함유 산의 삼가 산 라디칼, 또는 삼가 실릴 라디칼이고; 또는

<234> n = 4 이면,

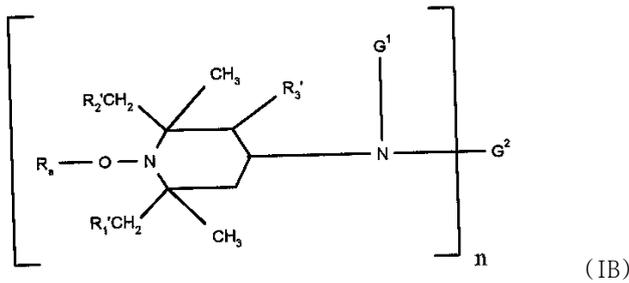
<235> 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 테트라카르복시산의 사가 산 라디칼임.

<236> C₁-C₁₉알킬로 정의된 G는 예컨대 알킬에서 지시된 의미를 가지며 부가적으로 예컨대 n-트리테실, n-테트라테실, n-헥사테실 또는 n-옥타테실일 수 있다.

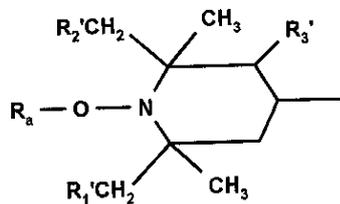
<237> G로서 카르복시산의 일가 아실 라디칼은 예컨대 아세트산, 헥산산, 스테아르산, 아크릴산, 메타크릴산,

벤조산 또는 β-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 아실 라디칼; 바람직하게는 스테아르산, 아크릴산 또는 메타크릴산의 아실 라디칼이다.

- <238> 일가 실릴 라디칼 G는 예컨대 라디칼 $-(C_nH_{2n})-Si(Z')_2Z''$ 일 수 있고, 이때 n은 2 내지 5의 정수이고 또 Z' 및 Z''는 각각 서로 독립적으로 G-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시이다.
- <239> G로서 디카르복시산의 이가 산 라디칼은 예컨대 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 세바신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 디부틸말론산, 디벤질말론산, 부틸(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)말론산 또는 비시클로헥텐디카르복시산의 산 라디칼일 수 있다.
- <240> G로서 트리카르복시산의 삼가 라디칼은 예컨대 트리멜리트산, 시트르산 또는 니트릴로트리아세트산의 산 라디칼일 수 있다.
- <241> G로서 테트라카르복시산의 사가 라디칼은 예컨대 부탄-1,2,3,4-테트라카르복시산 또는 피로멜리트산의 사가 산 라디칼일 수 있다.
- <242> G로서 디카르밤산의 이가 라디칼은 예컨대 헥사메틸렌디카르밤산 라디칼 또는 2,4-톨루일렌디카르밤산 라디칼일 수 있다.
- <243> n이 1 또는 2이고, R₁' , R₂' 및 R₃'이 각각 수소이며 또 R₄가 C₂-C₁₈알칸오일 또는 C₃-C₆알켄오일이며 또 G가 12 내지 18개 탄소원자를 갖는 지방족 모노카르복시산의 아실 라디칼이거나 또는 4 내지 12개 탄소원자를 갖는 지방족 디카르복시산의 디아실 라디칼인 화학식(IA)의 화합물이 특히 바람직한 화합물이다.
- <244> 또한 입체장애 아민 유도체는 하기 화학식(IB)의 화합물이다:

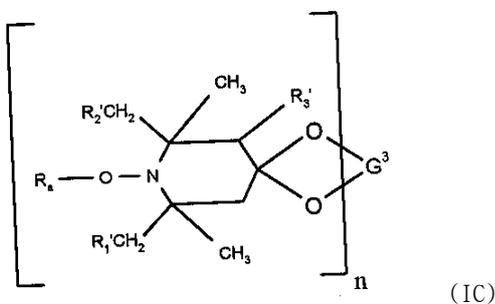


- <245> 식중에서,
- <246> n은 1 또는 2이고 또 R₄, R₁' , R₂' 및 R₃'은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같으며;
- <247> G¹은 수소, C₁-C₁₂알킬, C₂-C₅히드록시알킬, C₅-C₇시클로알킬, C₇-C₈아르알킬, C₂-C₁₈알칸오일, C₃-C₅알켄오일 또는 벤조일 또는 기



- <249> 이고, 이때 R₄, R₁' , R₂' 및 R₃'은 상기 정의한 바와 같으며; 또
- <250> n = 1 이면,
- <251> G²는 수소, C₁-C₁₈알킬, C₃-C₈알켄일, C₅-C₇시클로알킬; 한 개의 히드록시, 시아노, 알콕시카르보닐 또는 카바미드기를 치환기로서 갖는 C₁-C₄알킬; 글리시딜 또는 -CH₂-CH(OH)-Z 또는 CONH-Z 기이며, 이때 Z는 수소, 메틸 또는 페닐이고; 또는
- <252> n = 2 이면,
- <253>

- <254> G^2 는 C_2 - C_{12} 알킬렌, C_6 - C_{12} 아릴렌, 크실릴렌 또는 $-CH_2CH(OH)-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-$ 기이며, 이때 D는 C_2 - C_{10} 알킬렌, C_6 - C_{15} 아릴렌, C_6 - C_{12} 시클로알킬렌이고; 또는
- <255> 단, G^1 이 알칸오일, 알켄오일 또는 벤조일이 아니면, G^2 는 1-옥소- C_2 - C_{12} 알킬렌, 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산 또는 디카르복산의 이가 라디칼 또는 $-CO-$ 기일 수 있고; 또는
- <256> $n = 1$ 이면, G^1 및 G^2 는 합쳐져서 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 1,2-디카르복시산 또는 1,3-디카르복시산의 이가 라디칼일 수 있다.
- <257> C_1 - C_{12} 알킬 및 C_1 - C_{18} 알킬 치환기는 화학식(IA)하에서 정의한 바와 같다.
- <258> C_5 - C_7 시클로알킬은 바람직하게는 시클로헥실이다.
- <259> C_7 - C_8 아르알킬기 G^1 은 바람직하게는 2-페닐에틸 또는 벤질이다.
- <260> C_2 - C_5 히드록시알킬 기 G^1 은 바람직하게는 2-히드록시에틸 또는 2- 또는 3-히드록시프로필이다.
- <261> C_2 - C_{18} 알칸오일 기 G^1 은 예컨대 프로피오닐, 부티릴, 옥탄오일, 도데칸오일, 헥사데칸오일, 옥타데칸오일 이고, 바람직하게는 아세틸이다.
- <262> C_3 - C_5 알켄오일 기 G^1 은 바람직하게는 아크릴오일이다.
- <263> C_2 - C_8 알켄일기 G^2 는 예컨대 알릴, 메탈릴, 2-부텐일, 2-펜텐일, 2-헥센일 또는 2-옥텐일일 수 있다.
- <264> 히드록시-, 시아노-, 알콕시카르보닐- 또는 카바미도-치환된 C_1 - C_4 알킬 기 G^2 는 예컨대 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 2-시아노에틸, 메톡시카르보닐메틸, 2-에톡시카르보닐에틸, 2-아미노카르보닐프로필 또는 2-(디메틸아미노카르보닐)에틸일 수 있다.
- <265> C_2 - C_{12} 알킬렌 기 G^2 는 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 2,2-디메틸프로필렌, 테트라메틸렌, 헥사메틸렌, 옥타메틸렌, 데카메틸렌 또는 도데카메틸렌일 수 있다.
- <266> C_6 - C_{15} 아릴렌기 G^2 는 예컨대 o-, m- 또는 p-페닐렌, 1,4-나프틸렌 또는 4,4'-비페닐렌일 수 있다.
- <267> C_6 - C_{12} 시클로알킬렌 기 G^2 는 바람직하게는 시클로헥실렌이다.
- <268> 또한 입체장애 아민 유도체는 하기 화학식(IC)의 화합물이다:



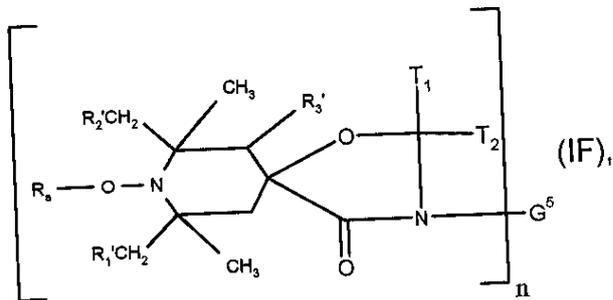
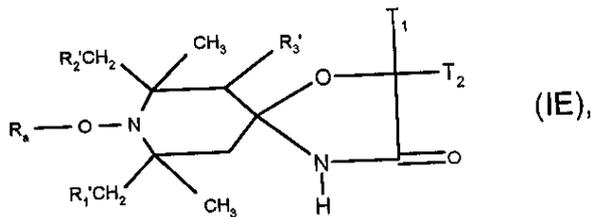
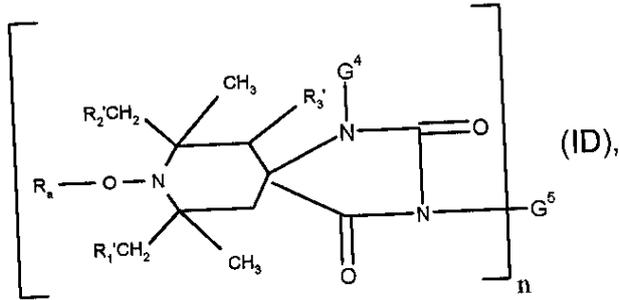
- <269> 식중에서,
- <270> n 은 1 또는 2이고 또 R_4 , R_1' , R_2' 및 R_3' 은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같으며; 또
- <272> G^3 은, $n = 1$ 일 때 C_2 - C_8 알킬렌, C_2 - C_8 히드록시알킬렌 또는 C_4 - C_{22} 아실옥시알킬렌이고 또는 $n = 2$ 일 때 기

$(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ 임.

<273> C_2-C_8 알킬렌 또는 C_2-C_8 히드록시알킬렌 기 G^3 은 예컨대 에틸렌, 1-메틸에틸렌, 프로필렌, 2-에틸프로필렌 또는 2-에틸-2-히드록시메틸프로필렌일 수 있다.

<274> C_4-C_{22} 아실옥시알킬렌 기 G^3 은 예컨대 2-에틸-2-아세톡시메틸프로필렌일 수 있다.

<275> 또한 입체장애 아민 유도체는 하기 화학식의 화합물이다:



<276>

<277> 식중에서,

<278> n은 1 또는 2이고 또 R_4 , R_1' , R_2' 및 R_3' 은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같으며; 또

<279> G^4 는 수소, C_1-C_{12} 알킬, 알릴, 벤질, 글리시딜 또는 C_6-C_6 알콕시알킬이며; 또

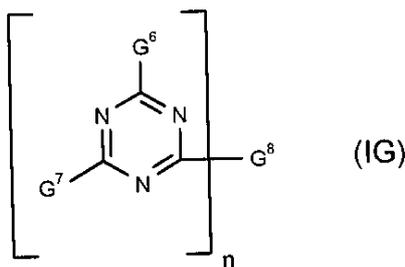
<280> n = 1 이면,

<281> G^5 는 수소, C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_5 알켄일, C_7-C_9 아르알킬, C_5-C_7 시클로알킬, C_2-C_4 히드록시알킬, C_2-C_6 알콕시알킬, C_6-C_{10} 아릴, 글리시딜 또는 기 $-(CH_2)_p-COO-Q$ 또는 $-(CH_2)_p-O-CO-Q$ 이며, 이때 p는 1 또는 2이고 또 Q는 C_1-C_4 알킬 또는 페닐이고; 또는

<282> n = 2 이면,

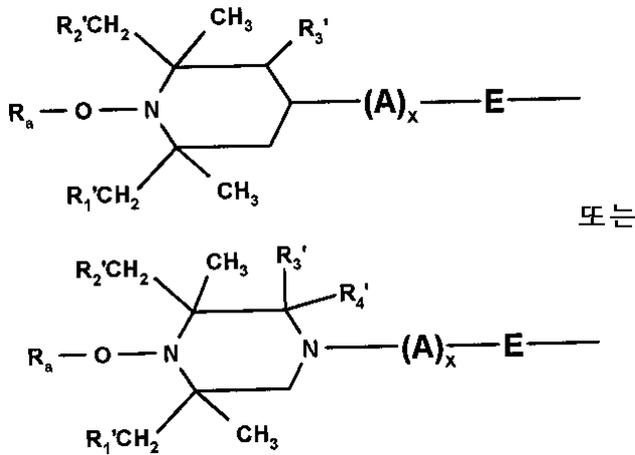
<283> G^5 는 C_2-C_{12} 알킬렌, C_4-C_{12} 알켄일렌, C_6-C_{12} 아릴렌, 기 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 또는 기 $-CH_2CH(OOZ')CH_2-(OCH_2-CH(OZ')CH_2)_2-$ 이고, 이때 D는 C_2-C_{10} 알킬렌, C_6-C_{15} 아릴렌, C_6-C_{12} 시클로알킬렌이고 또 Z'는 수소, C_1-C_{18} 알킬, 알릴, 벤질, C_6-C_{12} 알칸오일 또는 벤조일이고;

- <284> T^1 및 T^2 는 각각 서로 독립해서 수소, C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{10} 아릴 또는 C_7-C_9 아르알킬이고, 이들은 각각 할로겐 또는 C_1-C_4 알킬에 의해 치환될 수 있거나; 또는
- <285> T^1 및 T^2 는 이들을 연결하는 탄소원자와 합쳐져서 C_{14} 시클로알칸 고리를 형성한다.
- <286> 치환기 C_1-C_{12} 알킬은 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이차부틸, 삼차부틸, n-헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실 또는 n-도데실이다.
- <287> C_1-C_{18} 알킬로 정의된 치환기는 상술한 기 일 수 있거나 또는 예컨대 n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실일 수 있다.
- <288> C_2-C_6 알콕시알킬은 예컨대 메톡시메틸, 에톡시메틸, 프로폭시메틸, 삼차부톡시메틸, 2-에톡시에틸, 2- 또는 3-에톡시-n-프로필, 2-n-부톡시에틸, 2-삼차부톡시에틸, 2-이소프로폭시에틸 또는 3-n-프로폭시-n-프로필이다.
- <289> C_3-C_5 알켄일 기 G^5 는 예컨대 1-프로펜일, 알릴, 메탈릴, 2-부텐일 또는 2-펜텐일 일 수 있다.
- <290> C_7-C_9 아르알킬 기 G^5 , T^1 및 T^2 는 바람직하게는 2-펜에틸 또는 벤질이다. T^1 및 T^2 가 탄소원자와 합쳐져서 시클로알칸 고리를 형성하면, 이 고리는 예컨대 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄 또는 시클로도데칸 고리일 수 있다.
- <291> C_2-C_4 히드록시알킬 기 G^5 는 예컨대 2-히드록시에틸, 2- 또는 3-히드록시-n-프로필 또는 2-, 3- 또는 4-히드록시-n-부틸일 수 있다.
- <292> C_6-C_{10} 아릴 기 G^5 , T^1 및 T^2 는 바람직하게는 페닐 또는 α - 또는 β -나프틸이고, 이들은 각각 할로겐 또는 C_1-C_4 알킬에 의해 치환될 수 있다.
- <293> C_2-C_{12} 알킬렌 기 G^5 는 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 2,2-디메틸프로필렌, 테트라메틸렌, 헥사메틸렌, 옥타메틸렌, 데카메틸렌 또는 도데카메틸렌일 수 있다.
- <294> C_4-C_{12} 알켄일렌 기 G^5 는 바람직하게는 2-부텐일렌, 2-펜텐일렌 또는 3-헥센일렌이다.
- <295> C_6-C_{12} 아릴렌 기 G^5 는 예컨대 o-, m- 또는 p-페닐렌, 1,4-나프틸렌 또는 4,4'-비페닐렌일 수 있다.
- <296> C_2-C_{12} 알칸오일 기 Z' 는 예컨대 바람직하게는 아세틸이고, 또한 프로피오닐, 부티릴, n-옥탄오일 또는 n-도데칸오일일 수 있다.
- <297> C_2-C_{10} 알킬렌, C_6-C_{15} 아릴렌 및 C_6-C_{12} 시클로알킬렌 기 D는 화학식(IG)하에서 정의한 바와 같다.
- <298> 또한 입체장애 아민 유도체는 하기 화학식(IG)의 화합물이다:



<299>

<300> 식중에서, n = 1 또는 2이고 또 G⁶은 다음 기



<301>

<302> 이고, 이때 R_a, R₁' , R₂' 및 R₃'은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같고, 또 R₃' 및 R₄'는 각각 수소 또는 메틸이거나 또는 합쳐져서 치환기 =O를 형성하며;

<303> E는 -O- 또는 -NG¹-이고, 이때 G¹은 화학식(IB)하에서 정의한 바와 같으며;

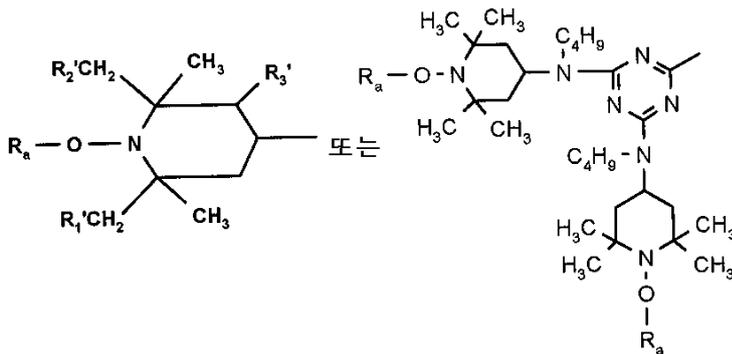
<304> A는 C₂-C₆알킬렌 또는 -(CH₂)₃-O-이고, 또 x는 0 또는 1이고;

<305> G¹은 바람직하게는 수소, G-C₁₂알킬, C₂-C₅히드록시알킬 또는 G-C₇시클로알킬이며;

<306> G⁷은 G⁶과 동일하거나 또는 기 -NGG¹⁰, -OG¹, -NHCH₂OG¹¹ 또는 -N(CH₂OG¹¹)₂중의 하나이고;

<307> n = 1 이면, G⁸은 G⁶ 또는 G⁷과 동일하고; 또

<308> n = 2 이면, G⁸은 기 -E-B-E이고, 이때 B는 C₂-C₈알킬렌 또는 중간에 1 또는 2개의 -NG⁹- 기를 포함하는 C₂-C₈알킬렌이고 또 G⁹는 C₁-C₁₂알킬, 시클로헥실, 벤질 또는 G-C₄히드록시알킬 또는 기

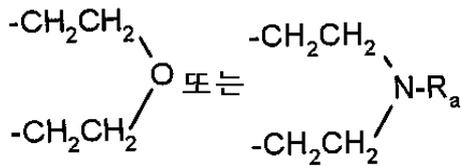


<309>

<310> 이고;

<311> G¹⁰은 C₁-C₁₂알킬, 시클로헥실, 벤질 또는 C₁-C₄히드록시알킬이고 또 G¹¹은 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 페닐이고; 또

<312> G⁹ 및 G¹⁰은 합쳐져서 예컨대 C₄-C₅알킬렌, C₄-C₅옥사알킬렌, 예컨대 테트라메틸렌, 펜타메틸렌 또는 3-옥사펜타메틸렌이거나, 또는 상응하는 G-C₅티아알킬렌, 예컨대 다음 기



<313>

이다.

<314>

C₁-C₁₂알킬은 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이차부틸, 삼차부틸, n-헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실 또는 n-도데실이다.

<315>

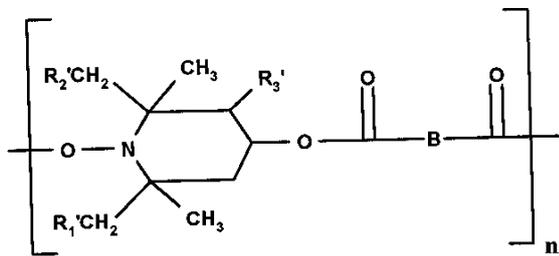
C₁-C₄히드록시알킬은 예컨대 2-히드록시에틸, 2- 또는 3-히드록시프로필 또는 2-, 3- 또는 4-히드록시-n-부틸이다.

<316>

C₂-C₆알킬렌 기 A는 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 2,2-디메틸프로필렌, 테트라메틸렌 또는 헥사메틸렌일 수 있다.

<317>

화학식(I)의 폴리에스테르는 예컨대 다음 화학식(III)의 화합물이다:



(III)

<318>

식중에서, n은 2 보다 큰 정수이고 또 R₁' , R₂' 및 R₃'은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같고; 또

<319>

B는 이가 치환기, 예컨대 C₁-C₁₂알킬렌, 즉 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 2,2-디메틸프로필렌 또는 테트라메틸렌, 헥사메틸렌, 옥타메틸렌, 데카메틸렌 또는 도데카메틸렌, C₆-C₁₅아릴렌, 즉 다음 기

<320>



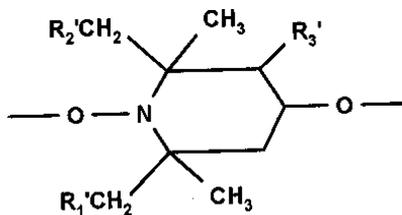
<321>

이고, 이때 X는 이가 치환기, 예컨대 상술한 바와 같은 C₁-C₁₂알킬렌, -O-, -(C=O)-, -S- 또는 -S(=O)₂- 이다.

<322>

<323>

화학식(I)의 화합물의 폴리에스테르는 또한 폴리에스테르(III)의 공중합체일 수 있고, 상기 화학식(III)중에서 기



<324>

는 예컨대 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디올로부터 유도된 적합한 디올에 의해 부분적으로 치환된다.

<325>

상기 지방족 디올은 2 내지 12개 탄소원자를 함유할 수 있으며, 시클로지방족 디올은 5 내지 8개 탄소원자를 함유할 수 있고 또 방향족 디올은 6 내지 15개 탄소원자를 함유할 수 있다.

<326>

<327>

150 내지 40 000 범위의 분자량을 갖는 폴리옥시알킬렌 글리콜도 또한 가능하다.

<328>

방향족 디올은 2개의 히드록시기가 하나의 방향족 탄화수소 라디칼 또는 상이한 방향족 탄화수소 라디칼들에 결합된 화합물이다.

<329>

상기 폴리에스테르는 소량, 예컨대 존재하는 디카르복시산의 양을 기준하여 0.1 내지 3몰%의 이작용성

이상의 단량체(예컨대, 펜타에리트리톨, 트리멜리트산, 1,3,5-트리(히드록시페닐)벤젠, 2,4-디히드록시벤조산 또는 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)프로판)에 의해 분지될 수 있다.

<330> 적합한 지방족 디올은 직쇄 및 측쇄 지방족 글리콜, 특히 2 내지 12개, 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소원자를 분자중에 갖는 글리콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-, 1,3-, 2,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜틸 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,12-도데칸디올이다.

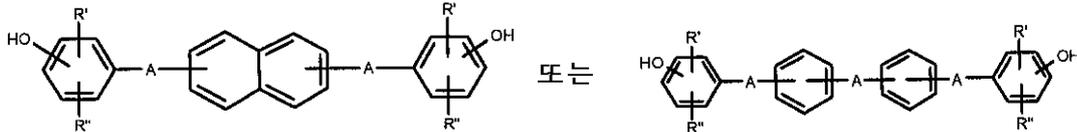
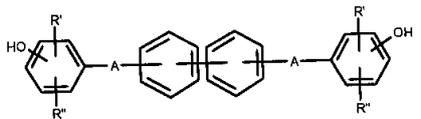
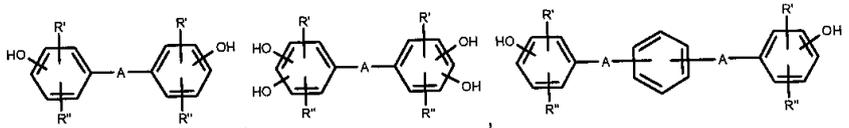
<331> 적합한 시클로지방족 디올은 예컨대 1,4-디히드록시시클로헥산이다. 또한 적합한 디올은 예컨대 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산, p-크실릴렌 글리콜 또는 2,5-디클로로-p-크실릴렌 글리콜과 같은 방향족-지방족 디올, 2,2-(β-히드록시에톡시페닐)프로판 및 또한 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜과 같은 폴리옥시알킬렌 글리콜이다. 알킬렌디올은 바람직하게는 직선상이며 특히 2 내지 4개의 탄소를 함유한다.

<332> 바람직한 디올은 알킬렌 디올, 1,4-디히드록시시클로헥산 및 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산이다. 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올 및 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜이 특히 바람직하다.

<333> 더욱 바람직한 지방족 디올은 β-히드록시알킬화, 특히 β-히드록시에틸화된 비스페놀, 예컨대 2,2-비스[4'-(β-히드록시에톡시)페닐]프로판이다.

<334> 또한 적합한 지방족 디올 군은 DE-A-1,812,003호, 2,342,432호, 2,342,372호 및 2,453,326호에 기재된 헤테로시클릭 디올로 구성된다. 그 예는 다음과 같다: N,N-비스(β-히드록시에틸)-5,5-디메틸히단토인, N,N'-비스(β-히드록시프로필)-5,5-디메틸히단토인, 메틸렌비스[N-(β-히드록시에틸)-5-메틸-5-에틸히단토인], 메틸렌비스[N-(β-히드록시에틸)-5,5-디메틸히단토인], N,N'-비스(β-히드록시에틸)벤즈이미다졸론, N,N'-비스(β-히드록시에틸)(테트라클로로)벤즈이미다졸론 또는 N,N'-비스(β-히드록시에틸)(테트라브로모)벤즈이미다졸론.

<335> 적합한 방향족 디올은 1개의 방향족 유닛을 갖는 디페놀, 특히 각 방향족 유닛상에 한 개의 히드록시기를 갖고 있는 2개의 방향족 유닛을 갖는 디올이다. 방향족 유닛은 페닐렌 또는 나프틸렌과 같은 방향족 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로 이해되어진다. 별도로, 다음 화학식으로 표시될 수 있는 비스페놀로서는 예컨대 히드로퀴논, 레조르시놀 또는 1,5-, 2,6- 및 2,7-디히드록시나프탈렌을 들 수 있다:



<338> 히드록시 기는 m-위치, 특히 p-위치에 위치할 수 있고; 상기 화학식중의 R' 및 R"는 1 내지 6개 탄소원자를 갖는 알킬, 염소 또는 브롬과 같은 할로젠 및 특히 수소원자일 수 있다. A는 직접결합 또는 -O-, -S-, -S(=O)₂-, -C(=O)-, -[P(=O)C₁-C₂₀알킬]-, 치환되거나 치환되지 않은 알킬리덴, 시클로알킬리덴 또는 알킬렌일 수 있다.

<339> 치환되거나 치환되지 않은 알킬리덴의 예는 에틸리덴, 1,1- 또는 2,2-프로필리덴, 2,2-부틸리덴, 1,1-이소부틸리덴, 펜틸리덴, 헥실리덴, 헵틸리덴, 옥틸리덴, 디클로로에틸리덴, 트리클로로에틸리덴이다.

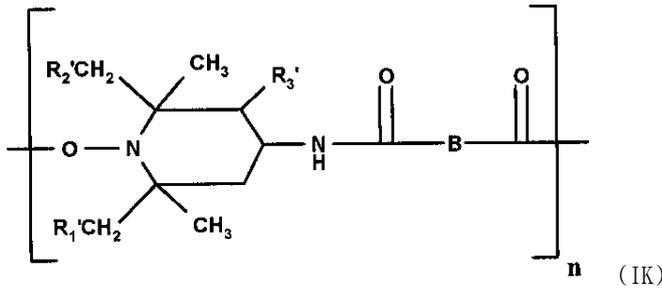
<340> 치환되거나 치환되지 않은 알킬리덴의 예는 메틸렌, 에틸렌, 페닐메틸렌, 디페닐메틸렌 및 메틸페닐메틸렌이다. 시클로알킬리덴의 예는 시클로펜틸리덴, 시클로헥실리덴, 시클로헵틸리덴 및 시클로옥틸리덴이다.

<341>

비스페놀의 예는 다음과 같다: 비스(p-히드록시페닐)에테르 또는 티오에테르, 비스(p-히드록시페닐)술폰, 비스(p-히드록시페닐)메탄, 2,2'-비스(4-히드록시페닐)비페닐, 페닐히드로퀴논, 1,2-비스(p-히드록시페닐)에탄, 1-페닐비스(p-히드록시페닐)메탄, 디페닐-비스(p-히드록시페닐)메탄, 디페닐비스(p-히드록시페닐)에탄, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)술폰, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-p-디이소프로필벤젠, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-m-디이소프로필벤젠, 2,2-비스(3',5'-디메틸-4'-히드록시페닐)프로판, 1,1- 또는 2,2-비스(p-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(p-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 1,1-디클로로- 또는 1,1,1-트리클로로-2,2-비스(p-히드록시페닐)에탄, 1,1-비스(p-히드록시페닐)시클로펜탄 및 특히 2,2-비스(p-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A) 및 1,1-비스(p-히드록시페닐)시클로hex산(비스페놀 C).

<342>

화학식(I)의 화합물의 폴리에스테르아미드는 예컨대 하기 화학식(IK)의 화합물이다:



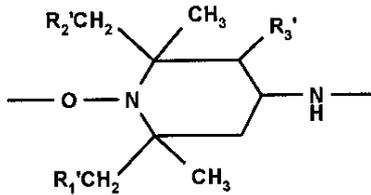
<343>

<344>

식중에서, n은 2 이상의 수이고 또 R₁' , R₂' 및 R₃'은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같고; 또 B는 화학식(IH)하에서 정의된 의미를 갖는 이가 치환기이다.

<345>

화학식(I)의 화합물의 폴리에스테르아미드는 예컨대 기



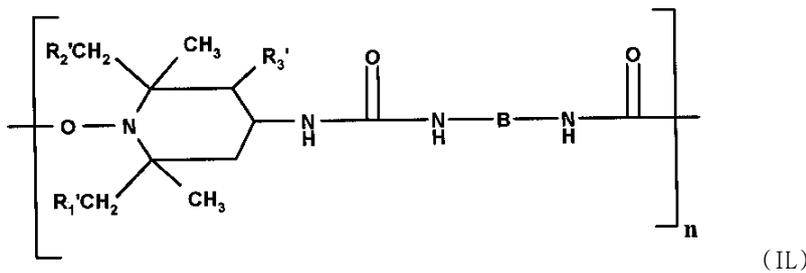
<346>

<347>

가 상술한 디올에 의해 또는 예컨대 상술한 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디올로부터 유도된 적합한 디아민에 의해 히드록시기를 아미노로 치환하는 것에 의해 부분적으로 치환된 공중합체를 포함한다.

<348>

화학식(I)의 화합물의 폴리우레탄은 예컨대 다음 화학식(IL)의 화합물이다:



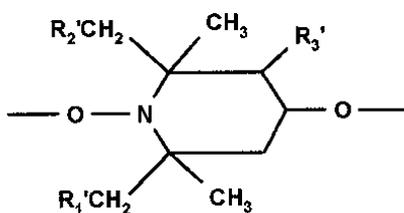
<349>

<350>

식중에서, n은 2 이상의 정수이고 또 R₁' , R₂' 및 R₃'은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같고; 또 B는 화학식(IH)하에서 정의된 의미를 갖는 이가 치환기이다.

<351>

화학식(I)의 화합물의 폴리우레탄은 예컨대 기

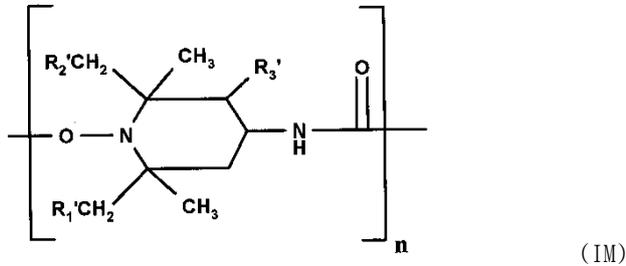


<352>

<353> 가 적합한 디올, 예컨대 상술한 디올에 의해 또는 예컨대 상술한 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디올로부터 유도된 적합한 디아민에 의해 히드록시기를 아미노로 치환하는 것에 의해 부분적으로 치환된 공중합체를 포함한다.

<354> 폴리우레탄은 4-위치에 1개의 히드록시기를 갖는 상술한 고리상 히드록실아민을 카르복시기나 이소시아네이트기에 의해 치환된 디카르복시산과 반응시키는 것에 의해 공지 방식으로 제조할 수 있다.

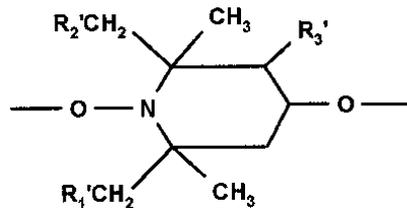
<355> 화학식(I)의 화합물의 폴리카보네이트는 예컨대 다음 화학식(IM)의 화합물이다:



<357> 식중에서, n은 2 이상의 정수이고 또 R₁' , R₂' 및 R₃'은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같다.

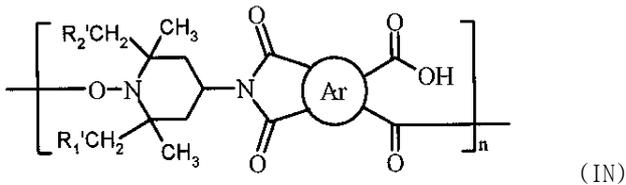
<358> 폴리카보네이트는 4-위치에 1개의 히드록시기를 갖는 상술한 고리상 히드록실아민을 포스겐 또는 탄산 에스테르, 예컨대 디에틸 카보네이트 또는 디페닐 카보네이트와 반응시키는 것에 의해 공지 방식으로 제조할 수 있다.

<359> 화학식(I)의 화합물의 폴리우레탄은 예컨대 기



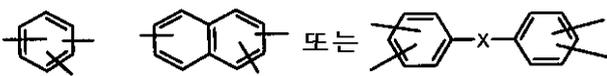
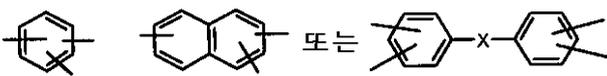
<361> 가 적합한 디올, 예컨대 상술한 디올에 의해 부분적으로 치환된 공중합체를 포함한다.

<362> 화학식(I)의 화합물의 폴리이미드 에스테르는 예컨대 다음 화학식(IN)의 화합물이다:



<364> 식중에서, n은 2 이상의 정수이고 또 R₁' , R₂' 및 R₃'은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같다. 방향족

연결 유닛  은 예컨대 다음 화학식중의 하나이다:

<365>  ,  이며, 식중에서 X는 예컨대 -O-, -C(=O)-, -S-, -S(=O)₂- 또는 C₁-C₄알킬렌이다. 폴리이미드 에스테르는 상술한 고리상 히드록실아민을 테트라카르복시산 무수물과 반응시키는 것에 의해 공지 방식으로 제조할 수 있다.

<366> 본 발명은 특히 다음 정의를 갖는 화학식(Ia)의 화합물, 화학식(Ib)의 화합물, 화학식(Ic)의 화합물, 화학식(Id)의 화합물 또는 화학식(Ie)의 화합물중의 하나를 분해될 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 공중합체 또는 폴리프로필렌 배합물에 부가하고 그 혼합물을 가열시키는 것을 특징으로 하는, 폴리프로필렌, 프로필렌 공중합체 또는 폴리프로필렌 배합물의 분자량을 감소시키는 방법을 제공한다:

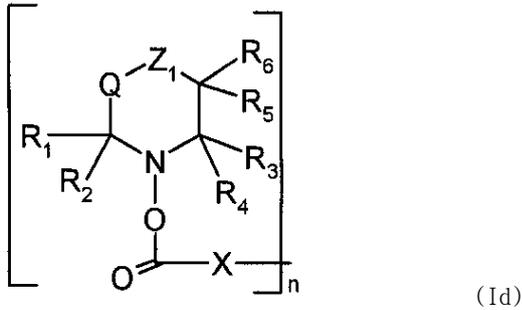
- <367> R_a 는 $-C(=O)-H$, $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-C(=O)-C_2-C_{19}$ 알켄일, $-C(=O)-C_2-C_4$ 알켄일- C_6-C_{10} 아릴, $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-N(C_1-C_6$ 알킬) $_2$, $-P(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-P(=O)_2-C_1-C_{19}$ 알킬, $-P(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-P=O(-C_1-C_{19}$ 알킬) $_2$, $-P=O(-C_6-C_{10}$ 아릴) $_2$, $-P(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-P(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-P=O(-O-C_1-C_6$ 알킬) $_2$, $-P=O(-O-C_6-C_{10}$ 아릴) $_2$, $-P(-O-C_1-C_6$ 알킬) $_2$ 및 $-P(-O-C_6-C_{10}$ 아릴) $_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;
- <368> $R_1 - R_4$ 는 각각 C_1-C_6 알킬이며;
- <369> R_5 및 R_6 은 각각 서로 독립해서 수소, C_1-C_6 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴이거나; 또는 R_5 및 R_6 은 합쳐져서 산소이고;
- <370> Q는 직접결합 또는 이가 라디칼 $-(CR_7R_8)-$ 또는 $-(CR_7R_8-CR_9R_{10})-$ 이며, 이때 R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 은 각각 서로 독립해서 수소 또는 C_1-C_6 알킬이며; 또
- <371> Z_1 은 산소 또는 이가 라디칼 $-NR_{11}-$ 또는 $-(CR_{12}R_{13})-$ 이고, 이때 R_{11} 은 수소, C_1-C_6 알킬, C_6-C_{10} 아릴 또는 상술한 의미중의 하나를 갖는 아실 라디칼 이거나; 또는 서로 독립적으로,
- <372> R_{12} 및 R_{13} 은 각각 수소 또는 C_1-C_6 알킬이거나; 또는
- <373> 라디칼 R_{12} 및 R_{13} 의 하나는 수소 또는 C_1-C_6 알킬이고 그 나머지는 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, 아릴옥시; $-O-C(=O)-H$, $-O-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-O-C(=O)-C_1-C_{54}$ 알켄일, $-O-C(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-O-C(=O)-C_1-C_{36}$ 알켄일- C_6-C_{10} 아릴, $-O-C(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-O-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-O-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 알킬, $-O-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 아릴 및 $-O-C(=O)-N(C_1-C_6$ 알킬) $_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실옥시; C_1-C_6 알킬아미노, 디- C_1-C_6 알킬아미노, C_6-C_{10} 아릴아미노; $-NH-C(=O)-H$, $-NH-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-NH-C(=O)-C_1-C_{54}$ 알켄일, $-NH-C(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-NH-C(=O)-C_1-C_{36}$ 알켄일- C_6-C_{10} 아릴, $-NH-C(=O)-O-C_1-C_{19}$ 알킬, $-NH-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-NH-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 알킬, $-NH-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 아릴 및 $-NH-C(=O)-N(C_1-C_6$ 알킬) $_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실아미노; $-N[-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬] $_2$, $-N[-C(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴] $_2$, $-N[-C(=O)-C_1-C_6$ 알킬렌- $C(=O)-]$, $-N[-C(=O)-C_2-C_6$ 알켄일렌- $C(=O)-]$ 로 구성된 군으로부터 선택된 디아실아미노; 및 프탈이미도 또는 N-아실-N- C_6 알킬아미노이고; 또는
- <374> 2개 라디칼 R_{12} 및 R_{13} 이 합쳐져서 옥소인 화학식(Ia)의 화합물; 또는
- <375> R_a 는 $-C(=O)-H$, $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-C(=O)-C_2-C_{19}$ 알켄일, $-C(=O)-C_2-C_4$ 알켄일- C_6-C_{10} 아릴, $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 아릴 및 $-C(=O)-N(C_1-C_6$ 알킬) $_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;
- <376> $R_1 - R_4$ 는 각각 C_1-C_6 알킬이며;
- <377> A는 페닐 고리상의 치환기이고; 또
- <378> m은 1 내지 4의 정수인 화학식(Ib)의 화합물; 또는
- <379> R_a 는 $-C(=O)-H$, $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-C(=O)-C_2-C_{19}$ 알켄일, $-C(=O)-C_2-C_4$ 알켄일- C_6-C_{10} 아릴, $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-N(C_1-C_6$ 알킬) $_2$, $-P(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-P(=O)_2-C_1-C_{19}$ 알킬, $-P(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-P=O(-C_1-C_{19}$ 알킬) $_2$, $-P=O(-C_6-C_{10}$ 아릴) $_2$, $-P(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-P(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-P=O(-O-C_1-C_6$ 알킬) $_2$, $-P=O(-O-C_6-C_{10}$ 아릴) $_2$, $-P(-O-C_1-C_6$ 알킬) $_2$ 및 $-P(-O-C_6-C_{10}$ 아릴) $_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;

<380> R_b는 수소, 카르바모일, C₁-C₆알킬카르바모일, 디-C₁-C₆ 알킬카르바모일이거나 또는 R_a에 정의된 바와 같으며;

<381> R_c 및 R_d는 각각 서로 독립해서 수소, G-C₂₀알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이고; 또

<382> R₁ - R₃은 각각 서로 독립해서 수소, G-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴인 화학식(Ic)의 화합물; 또는

<383> 하기 화학식(Id)의 화합물:



<384> 식중에서,
<385> 식중에서,

<386> n은 2이고;

<387> X는 직접결합 또는 G-C₁₈알킬렌 브릿지의 일가 라디칼이고;

<388> R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며;

<389> R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립해서 수소, C₁-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이거나; 또는 R₅ 및 R₆은 합쳐져서 산소이고;

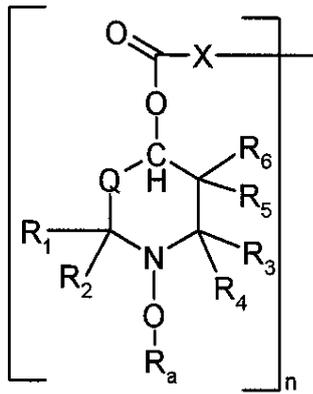
<390> Q는 직접결합 또는 이가 라디칼 -(CR₇R₈)- 또는 -(CR₇R₈-CR₉R₁₀)- 이며, 이때 R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 독립해서 수소 또는 G-C₆알킬이며; 또

<391> Z₁은 산소 또는 이가 라디칼 -NR₁₁- 또는 -(CR₁₂R₁₃)- 이고, 이때 R₁₁은 수소, C₆-C₁₀아릴 또는 C₁-C₆알킬이고, 또는 서로 독립적으로,

<392> 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃의 하나는 수소 또는 C₁-C₆알킬이고 그 나머지는 C₁-C₆알킬, C₁-C₆알콕시, C₆-C₁₀아릴옥시; -O-C(=O)-H, -O-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -O-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일, -O-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -O-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -O-C(=O)-C₆-C₁₀아릴 및 -O-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실옥시; C₁-C₆알킬아미노, 디-C₁-C₆알킬아미노, C₆-C₁₀아릴아미노; -NH-C(=O)-H, -NH-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일, -NH-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-O-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -NH-C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -NH-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실아미노; -N[-C(=O)-C₁-C₁₉알킬]₂, -N[-C(=O)-C₆-C₁₀아릴]₂, -N[-C(=O)-C₁-C₆알킬렌-C(=O)-], -N[-C(=O)-C₂-C₆알켄일렌-C(=O)-] 로 구성된 군으로부터 선택된 디아실아미노; 및 프탈이미도 또는 N-아실-N-G-C₆알킬아미노이고; 또는

<393> 2개 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃이 합쳐져서 옥소임; 또는

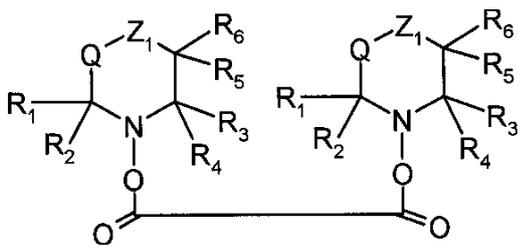
<394> 하기 화학식(Ie)의 화합물:



(Ie)

- <395>
- <396> 식중에서,
- <397> n은 2이고;
- <398> Ra는 -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₂-C₁₉알켄일, -C(=O)-C₂-C₄알켄일-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이며;
- <399> X는 직접결합 또는 C₁-C₁₈알킬렌 브릿지의 일가 라디칼이고;
- <400> R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며;
- <401> R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립해서 수소, C₁-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이거나; 또는 R₅ 및 R₆은 합쳐져서 산소이고; 또
- <402> Q는 직접결합 또는 이가 라디칼 -(CR₇R₈)- 또는 -(CR₇R₈-CR₉R₁₀)- 이며, 이때 R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 독립해서 수소 또는 C₁-C₆알킬임.

<403> 화학식(Id)는 2개의 절반이 이가 브릿지 X에 의해 결합되어 있는 비시클릭 화합물을 나타낸다. X가 직접결합이면, 이 비시클릭 화합물은 다음 화학식을 갖는다:



- <404>
- <405> 상기 화합물은 옥살산의 히드록실아민 디에스테르이다. X가 C₁-C₁₈알킬렌 브릿지의 일가 라디칼이면, 상기 비시클릭 화합물은 말론산, 숙신산 또는 고급 디카르복시산의 히드록실아민 디에스테르이다.
- <406> R₁ - R₄는 상기 정의된 바와 같다.
- <407> 마찬가지로, R₅, R₆, Q, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 상기 정의된 바와 같다.
- <408> Z₁은 산소 또는 이가 라디칼 -NR₁₁- 또는 -(CR₁₂R₁₃)- 이고, 이때 R₁₁은 수소, 아릴 또는 C₁-C₆알킬이고, 또는 서로 독립적으로,
- <409> 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃의 하나는 수소 또는 C₁-C₆알킬이고 그 나머지는 상술한 바와 같이 C₁-C₆알킬, C₁-C₆알콕시, C₆-C₁₀아릴옥시; -O-C(=O)-H, -O-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -O-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일, -O-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -O-

C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-O-C₁-C₁₉알킬, -O-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -O-C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -O-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실옥시; C₁-C₆알킬아미노, 디-C₁-C₆알킬아미노, C₆-C₁₀아릴아미노; -NH-C(=O)-H, -NH-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-C₁-C₅₄알켄일, -NH-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-C₁-C₃₆알켄일-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-O-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -NH-C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -NH-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실아미노; -N[-C(=O)-C₁-C₁₉알킬]₂, -N[-C(=O)-C₆-C₁₀아릴]₂, -N[-C(=O)-C₁-C₆알킬렌-C(=O)-], -N[-C(=O)-C₂-C₆알켄일렌-C(=O)-] 로 구성된 군으로부터 선택된 디아실아미노; 및 프탈이미도 또는 N-아실-N-C₁-C₆알킬아미노이도; 또는 2개 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃은 합쳐져서 옥소이다.

<410> 프로필렌 중합체에 대한 부가는 중합체가 용융되어 첨가제와 혼합되는 통상의 혼합기에서 실시될 수 있다. 적합한 기기는 당업자에게 공지되어 있다. 이들은 주로 혼합기, 혼련기 및 압출기이다.

<411> 상기 방법은 가공하는 동안 첨가제를 도입하는 것에 의해 압출기에서 실시될 수 있다.

<412> 특히 바람직한 가공 기기는 단축 스크류 압출기, 반회전 및 공회전 이축 스크류 압출기, 유성연동 기어 압출기, 링 압출기 또는 공혼련기이다. 진공이 인가될 수 있는 적어도 하나의 가스 제거 격실을 구비한 가공 기기를 사용할 수 있다.

<413> 적합한 압출기 및 혼련기는 예컨대 *Handbuch der Kunststoff extrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN: 3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7)*에 기재되어 있다.

<414> 예컨대, 스크류 길이는 1-60 스크류 직경, 바람직하게는 35-48 스크류 직경이다. 이 스크류의 회전 속도는 바람직하게는 분당 10-600 회전(rpm), 특히 바람직하게는 25-300 rpm 이다.

<415> 최대 처리량은 스크류 직경, 회전속도 및 구동력에 따라 다르다. 본 발명의 방법은 상술한 변수를 다양하게하거나 투여량을 전달하는 측량기기를 적용하는 것에 의해 최대 처리량 보다 낮은 수준에서 실시할 수 있다.

<416> 복수의 성분을 부가하면, 이들은 미리 혼합되거나 개별적으로 부가될 수 있다.

<417> 중합체들은 충분한 시간 동안 승온에 처리되어 소망하는 분해가 생성되도록 할 필요가 있다. 상기 온도는 일반적으로 중합체의 연화점 보다 높다.

<418> 본 발명의 방법의 바람직한 구체예로서, 280°C 미만, 특히 약 160°C 내지 280°C의 온도범위가 적용된다. 특히 바람직한 방법 변형으로서, 약 200°C 내지 270°C 온도범위가 적용된다.

<419> 분해에 필요한 시간은 온도, 분해될 물질의 양 및 사용된 압출기의 형태의 함수로서 다양할 수 있다. 통상 약 10초 내지 20분, 특히 20초 내지 10분이다.

<420> 상술한 히드록실아민 에스테르(I)는 중래기술에서 흔히 사용된 피옥사이드 처럼 중합체 사슬의 분해에 영향을 주므로, 폴리프로필렌, 프로필렌 공중합체 및 폴리프로필렌 배합물을 배합하는 동안 그 분자량을 감소시키는데 적합하다.

<421> 분자량을 감소시키는 방법(분해 방법)에서, 상술한 히드록실아민 에스테르(I)는 분해될 중합체의 양을 기준하여 약 0.001 내지 5.0 중량%, 특히 0.01 내지 2.0 중량%, 특히 바람직하게는 0.02 내지 1.0 중량%의 농도로 존재한다. 히드록실아민 에스테르(I)는 개별 화합물로서 또는 혼합물로서 분해될 중합체에 부가될 수 있다.

<422> 분해될 폴리프로필렌형 중합체는 프로필렌 동중합체, 프로필렌 공중합체 및 폴리프로필렌 배합물을 포함할 수 있다. 프로필렌 공중합체는 90% 이하, 바람직하게는 50% 이하의 다양한 비율의 공단량체를 함유할 수 있다. 이러한 공단량체의 예는 1-올레핀과 같은 올레핀, 예컨대 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐 또는 1-옥텐; 이소부틸렌; 시클로올레핀, 예컨대 시클로펜텐, 시클로헥센, 노르보르넨 또는 에틸리덴노르본; 부타디엔, 이소프렌, 1,4-헥사디엔, 시클로펜타디엔, 디시클로펜타디엔 또는 노르보르나디엔과 같은 디엔; 또한 아크릴산 유도체 및 말레산 무수물과 같은 불포화 카복시산 무수물이다.

<423> 사용될 수 있는 폴리프로필렌 배합물은 폴리프로필렌과 폴리올레핀의 혼합물이다. 그 예는 고밀도 폴리 에틸렌(HDPE), 고분자량 고밀도 폴리에틸렌(HMWHDPPE), 초고분자량 고밀도 폴리에틸렌(UHMW HDPE), 중밀도 폴리

에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 분지된 저밀도 폴리에틸렌(BLDPE) 및 소량의 디엔을 함유하는 에틸렌-프로필렌-디엔 삼중합체(EPDM)로 구성된 균으로부터 선택된 폴리에틸렌과 폴리프로필렌과의 배합물이다.

<424> 때때로 퍼옥사이드의 휘발성 분해 생성물(스모크)은 분해된 중합체에 탈색 또는 냄새를 초래할 수 있는 반면에, 히드록실아민 에스테르(I)에 의해 분해된 중합체의 경우에는 탈색과 냄새의 발생이 적다.

<425> 중합체로의 혼입은 상술한 히드록실아민 에스테르(I) 또는 그의 혼합물 및 필요한 경우 추가의 첨가제를 상기 방법기술에 통상적인 방법을 이용하여 중합체에 혼합하는 것에 의해 실시할 수 있다.

<426> 상기 혼입은 다르게는 중합체(잠재적 화합물)의 분해를 유발하지 않는 온도에서 실시할 수 있다. 이렇게 하여 제조된 중합체는 두 번째 가열되어 승온에서 충분한 시간동안 처리되어 소망하는 중합체 분해가 생긴다.

<427> NOR-화합물(I)은 이들 화합물이 약 1 내지 25중량%의 농도로 존재하는 마스터배치 형태로 분해될 중합체에 부가될 수 있다. 이 마스터배치(농축물)는 본 발명의 화합물의 분해를 유발하지 않는 온도에서 제조될 수 있다.

<428> 이렇게하여 특정 투여량에 의해 정의되며 기타 첨가제와 배합될 수 있는 생성물이 제공된다. 이 마스터배치는 히드록실아민 에스테르(I)의 분해온도 이상의 온도에서 분해될 중합체와 배합될 수 있다.

<429> 따라서 본 발명은 본 발명의 화합물이 1-25 중량%의 농도로 존재하고 분해될 중합체에 부가될 수 있는 농축물을 제공한다. 이 소망하는 생성물은 유리한 2단계 방법으로 얻을 수 있다.

<430> 특정 구체예로서, 적합한 첨가제, 예컨대 산성 토류(acidic earths), 즉 Fulcat^R, 제올라이트, 히드로탈사이트 또는 예컨대 Ca, Fe, Zn 또는 Cu의 금속염을 분해될 중합체에 부가할 수 있다.

<431> 놀랍게도, 금속의 산화물, 수산화물 및 탄산염(산화상태 II)은 분해작용을 보조한다는 사실이 밝혀졌다. 따라서 상술한 NOR-화합물(I) 이외에, NOR-화합물(I) 1부당 0.1 내지 10부의 금속염을 더 포함하는 조성물이 바람직하다. NOR-화합물(I) 1부당 CaO, CaCO₃, ZnO, ZnCO₃, MgO, MgCO₃ 또는 Mg(OH)₂로 구성된 균으로부터 선택된 금속염 0.5 내지 10부의 농도가 특히 바람직하다.

<432> 히드록실아민 에스테르 이외에, 추가의 첨가제, 예컨대 US-A-4,619,956호, EP-A-434 608호, US-A-5,198,498호, US-A-5,322,868호, US-A-5,369,140호, US-A-5,298,067호, WO-94/18278호, EP-A-704 437호, GB-A-2,297,091호 또는 WO 96/28431호와 같은 특허문헌으로부터 공지된 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진형의 광안정화제가 중합체에 존재할 수 있다.

<433> 상기 첨가제의 다른 예는 다음과 같다:

<434> 1. 산화방지제

<435> 1.1. 알킬화 모노페놀, 예를들어 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-시클로헥실-4-메틸페놀, 2-(α -메틸시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리시클로헥실페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-메톡시메틸페놀, 직쇄 또는 측쇄에서 분지된 노닐페놀 예컨대, 2,6-디-

<436> 노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸운데크-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸헵타데크-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데크-1'-일)페놀 및 이들의 혼합물.

<437> 1.2. 알킬티오메틸페놀, 예를들어 2,4-디-옥틸티오메틸-6-삼차부틸페놀, 2,4-디-옥틸티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디-도데실티오메틸-4-노닐페놀.

<438> 1.3. 히드로퀴논 및 알킬화 히드로퀴논, 예를들어 2,6-디-삼차부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-삼차부틸-히드로퀴논, 2,5-디-삼차부틸히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-삼차부틸-히드로퀴논, 2,5-디-삼차부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐 스테아레이트, 비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)아디페이트.

<439> 1.4. 토크페롤, 예를들어 α -, β -, γ - 및 δ -토크페롤.

<440> 1.5. 히드록시화 티오디페닐 에테르, 예를들어 비스(3-삼차부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)티오에테르, 비스(5-옥틸-2-히드록시페닐)티오에테르, 비스(5-삼차부틸-2-메틸-4-히드록시페닐)티오에테르, 비스(5-삼차부틸-3-메틸-

4-히드록시페닐)티오에테르, 비스(2,5-디-이차아밀-4-히드록시페닐)티오에테르, 비스(2,6-디메틸-4-히드록시페닐)디술피드.

<441> 1.6. 알킬리덴 비스페놀, 예를들어 2,2'-메틸렌비스(6-삼차부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-삼차부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α -메틸시클로헥실)-페놀], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-삼차부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-삼차부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-삼차부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α , α -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-삼차부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-삼차부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(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)부타디엔, 비스(3-삼차부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)디시클로펜타디엔, 비스[2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시벤질)-6-삼차부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트, 1,1-비스(3,5-디메틸-2-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-4-n-도데실머캅토부탄, 1,1,5,5-테트라-(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)펜탄.

<442> 1.7. 0-, N- 및 S-벤질 화합물, 예를들어 비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)에테르, 옥타데실 4-히드록시-3,5-디메틸벤질머캅토아세테이트, 트리데실 4-히드록시-3,5-디-삼차부틸벤질머캅토아세테이트, 트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)아민, 비스(4-삼차부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)디티오테레프탈레이트, 비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)술피드, 이소옥틸 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질머캅토아세테이트.

<443> 1.8. 히드록시벤질화 말로네이트, 예를들어 디옥타데실 2,2-비스(3,5-디-삼차부틸-2-히드록시벤질)말로네이트, 디옥타데실 2-(3-삼차부틸-4-히드록시-5-메틸벤질)-말로네이트, 디(도데실머캅토에틸) 2,2-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)말로네이트, 디[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐] 2,2-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)말로네이트.

<444> 1.9. 히드록시벤질 방향족 화합물, 예를들어 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)페놀.

<445> 1.10. 트리아진 화합물, 예를들어 2,4-비스(옥틸머캅토)-6-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페녹시)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페녹시)-1,2,3-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-삼차부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 2,4,6-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐에틸)-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)헥사히드로-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디시클로헥실-4-히드록시벤질)이소시아누레이트.

<446> 1.11. 아실아미노페놀, 예를들어 4-히드록시라우르아닐리드, 4-히드록시스테아르아닐리드, 옥틸 N-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)카르바메이트.

<447> 1.12. 1가 또는 다가 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과 β -(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)-프로피온산의 에스테르

<448> 1.13. 1가 또는 다가 알코올, 예를들어 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과 β -(5-삼차부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)-프로피온산의 에스테르

<449> 1.14. 1가 또는 다가 알코올, 예를들어 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-

[2.2.2]옥탄과 β -(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)-프로피온산의 에스테르

<450> 1.15. 1가 또는 다가 알코올, 예를들어 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐 아세트산의 에스테르

<451> 1.16. β -(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 아마이드, 예를들어 N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐)헥사메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐)트리메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐)히드라지드, N,N'-비스[2-(3-[3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐]프로피오닐옥시)-에틸]옥사미드 (Naugard[®]XL-1, 유니로알 제조).

<452> 1.17. 아스코르브산 (비타민 C)

<453> 1.18. 아민 산화방지제, 예컨대 N,N'-디-이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-이차부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1,4-디메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-에틸-3-메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-디시클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(2-나프틸)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-시클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 4-(p-톨루엔술폰아미도)디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-이차부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴디페닐아민, 4-이소프로폭시디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-(4-삼차옥틸페닐)-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸화 디페닐아민, 예컨대, p,p'-디-삼차옥틸디페닐아민, 4-n-부틸아미노페놀, 4-부티릴아미노페놀, 4-노난오일아미노페놀, 4-도데칸오일아미노페놀, 4-옥타데칸오일아미노페놀, 비스(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-삼차부틸-4-디메틸아미노메틸페놀, 2, 4'-디-아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸-4,4'-디-아미노디페닐메탄, 1,2-비스[(2-메틸페닐)아미노]에탄, 1,2-비스(페닐아미노)프로판, (o-톨릴)비구아니드, 비스[4-(1',3'-디메틸부틸)페닐]아민, 삼차옥틸화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노- 및 디알킬화 삼차부틸/삼차옥틸디페닐아민의 혼합물, 모노알킬화 및 디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노알킬화 및 디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노알킬화 및 디알킬화 도데실디페닐아민의 혼합물, 모노알킬화 및 디알킬화 이소프로필/이소헥실페닐아민의 혼합물, 모노알킬화 및 디알킬화 삼차부틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디-히드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, 모노 및 디알킬화 삼차부틸/삼차옥틸페노티아진의 혼합물, 모노알킬화 및 디알킬화 삼차옥틸-페노티아진의 혼합물, N-알릴페노티아진, N,N,N',N'-테트라페닐-1,4-디아미노부트-2-엔, N,N-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)헥사메틸렌디아민, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올.

<454> 2. UV 흡수제 및 광안정화제

<455> 2.1. 2-(2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 예를들어 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-삼차부틸-2'-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-이차부틸-5'-삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-4'-옥틸옥시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-삼차아미-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스-(α , α -디메틸벤질)-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)-카르보닐에틸]-2'-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카르보닐에틸]-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스[4-(1, 1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀]; 폴리에틸렌글리콜 300과 2-[3'-삼차부틸-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)-2'-히드록시-페닐]-2H-벤조트리아졸의 에스테르 교환반응 생성물; R이 3'-삼차부틸-4'-히드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일

페닐인 $\left[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2 \right]_2$; 2-[2'-히드록시-3'-(α , α -디메틸벤질)-5'-(1, 1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-3'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-5'-(α , α -디메틸벤질)페닐]벤조트리아

줄.

- <456> 2.2. 2-히드록시벤조페논, 예를들어 4-히드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리히드록시 및 2'-히드록시-4,4'-디메톡시 유도체.
- <457> 2.3. 비치환 또는 치환된 벤조산의 에스테르, 예를들어 4-삼차부틸-페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일 레조르시놀, 비스(4-삼차부틸-벤조일)레조르시놀, 벤조일 레조르시놀, 2,4-디-삼차부틸페닐 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 헥사데실 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-디-삼차부틸페닐 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트.
- <458> 2.4. 아크릴레이트, 예를들어 에틸 또는 이소옥틸 α -시아노- β , β -디페닐아크릴레이트, 메틸 α -카르보메톡시신나메이트, 메틸 또는 부틸 α -시아노- β -메틸-p-메톡시-신나메이트, 메틸 α -카르보메톡시-p-메톡시-신나메이트, N-(β -카르보메톡시- β -시아노비닐)-2-메틸인돌린.
- <459> 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 디티오카르바메이트, 4-히드록시-3,5-디-삼차부틸 벤질 포스폰산 모노알킬 에스테르(예 : 메틸 에스테르 또는 에틸 에스테르)의 니켈 염, 케톡심(예 : 2-히드록시-4-메틸페닐 운데실케톡심)의 니켈 착물, 적절한 경우 부가적인 리간드가 있는 1-페닐-4-라우로일-5-히드록시 피라졸의 니켈 착물.
- <460> 2.6. 입체 장애 아민, 예를들어 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)숙시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) n-부틸-3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질말로네이트, 1-(2-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-트리아진의 선형 또는 고리상 축합생성물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라오에이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차부틸벤질)말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)숙시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 선형 또는 고리상 축합생성물, 2-클로로-4,6-비스(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합생성물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합생성물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 4-헥사데실옥시- 및 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민 및 4-시클로헥실아민-2,6-디-클로로-1,3,5-트리아진의 축합생성물, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄 및 2,4,6-트리카로로-1,3,5-트리아진 뿐만 아니라 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 축합생성물(CAS Reg.No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-n-도데실숙신이미드, N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-n-도데실숙신이미드, 2-운데실-7,7,9,9-테트라메틸-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소-스피로[4,5]데칸, 7,7,9,9-테트라메틸-2-시클로운데실-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로[4,5]데칸 및 에피클로로히드린의 반응생성물, 1,1-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜옥시카르보닐)-2-(4-메톡시페닐)에텐, N,N'-비스포르밀-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민, 4-메톡시메틸렌말론산과 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-히드록시피페리딘의 디에스테르, 폴리-[메틸프로필-3-옥시-4-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜]실옥산, 말레산 무수물- α -올레핀 공중합체와 2,2,6,6-테트라메틸-4-아미노피페리딘 또는 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-아미노피페리딘의 반응생성물.
- <461> 2.7. 옥사미드, 예를들어 4,4'-디옥틸옥시옥사아닐리드, 2,2'-디에톡시옥사아닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-삼차부톡사아닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-삼차부톡사아닐리드, 2-에톡시-2'-에톡사아닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥사아미드, 2-에톡시-5-삼차부틸-2'-에톡사아닐리드 및 그와 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-삼차부톡사아닐리드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시-이중 치환된 옥사아닐리드의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시-이중 치환된 옥사아닐리드의 혼합물.

- <462> 2.8. 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를들어 2,4,6-트리스(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-히드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-트리데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-부틸옥시-프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-옥틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[4-(도데실옥시/트리데실옥시-2-히드록시프로폭시)-2-히드록시-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-도데실옥시-프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-헥실옥시)페닐-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[2-히드록시-4-(3-부톡시-2-히드록시-프로폭시)페닐]-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시페닐)-4-(4-메톡시페닐)-6-페닐-1,3,5-트리아진, 2-{2-히드록시-4-[3-(2-에틸헥실-1-옥시)-2-히드록시프로필옥시]페닐}-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.
- <463> 3. 금속 탈환성화제, 예를들어 N,N'-디페닐옥사아미드, N-살리실알-N'-살리실로일히드라진, N,N'-비스(살리실로일)히드라진, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)히드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 옥살산 비스(벤질리덴히드라지드), 옥사아닐리드, 이소프탈산 디히드라지드, 세바신산 비스페닐히드라지드, 아디프산 N,N'-디아세틸디히드라지드, 옥살산 N,N'-비스(살리실로일히드라지드), 티오프로피온산 N,N'-비스(살리실로일히드라지드).
- <464> 4. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를들어 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리틸디포스파이트, 트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리틸디포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸페닐)펜타에리트리틸디포스파이트, 비스(2,6-디-삼차부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리틸디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리트리틸디포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리틸디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스-삼차부틸페닐)펜타에리트리틸디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-삼차부틸페닐)4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-삼차부틸-12H-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-삼차부틸-12-메틸-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-삼차부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트, 2,2',2"-니트릴로[트리에틸트리스(3,3',5,5'-테트라-삼차-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트], 2-에틸헥실(3,3',5,5'-테트라-삼차-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트.
- <465> 5. 히드록실아민, 예를들어 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, 수소화 수지로 부터 유도된 N,N-디알킬히드록실아민.
- <466> 6. 니트론, 예를들어 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-헵타데실-니트론, N-헥사데실 알파-헵타데실-니트론, N-옥타데실 알파-페타데실-니트론, N-헵타데실 알파-헵타데실-니트론, N-옥타데실 알파-헥사데실-니트론, 수소화 수지아민으로부터 유도된 N,N'-디알킬히드록실아민으로부터 유도된 니트론.
- <467> 7. 티오상승제, 예를들어 디라우릴 티오디프로피오네이트 또는 디스테아릴 티오디프로피오네이트.
- <468> 8. 폴리아미드 안정화제, 예를들어 요오드화물 및/또는 인 화합물과 조합된 구리염 또는 이가 망간의 염.
- <469> 9. 염기성 공안정화제, 예를들어 멜라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이드, 우레아 유도체, 히드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리금속 및 알칼리토금속 염, 예컨대 스테아르산 칼슘, 스테아르산 아연, 베렌산 마그네슘, 스테아르산 마그네슘, 리시놀레산 나트륨, 팔미트산 칼륨, 피로카테콜산 안티몬 또는 피로카테콜산 주석.
- <470> 10. 핵 생성제, 예를들어 무기물질(예;활석), 금속 산화물(예; 이산화 티탄 또는 산화마그네슘), 바람직하게는 알칼리 토금속의 인산염, 탄산염 또는 황산염; 유기 화합물(모노- 또는 폴리카르복시산) 및 이들의 염, 예컨대

4-삼차부틸벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산, 숙신산 나트륨 또는 벤조산 나트륨; 중합성 화합물, 예컨대 이온성 공중합체("이오노머").

<471> 11. 충전재 및 강화제, 예를들어 탄산칼슘, 실리케이트, 유리 섬유, 유리 구, 석면, 활석, 카올린, 운모, 황산 바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙, 흑연, 나무 분말 및 기타 천연 생성물의 분말 또는 섬유, 합성 섬유.

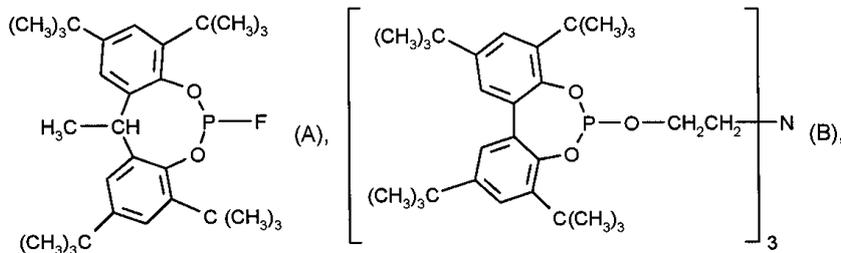
<472> 12. 다른 첨가제, 예를들어 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 유동 변형제, 촉매, 유동조절제, 광학 광택제, 방염제, 대전방지제 및 발포제.

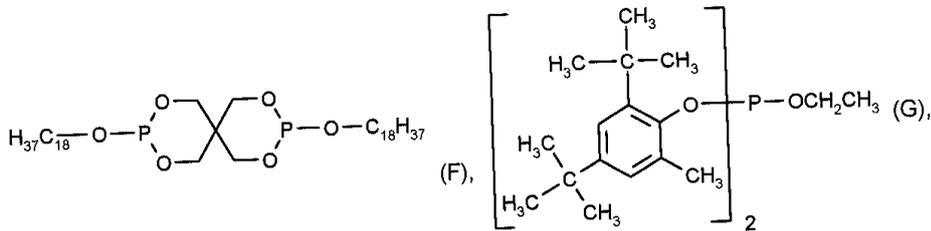
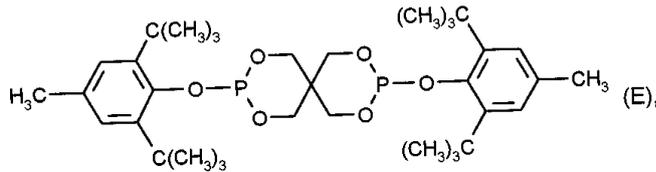
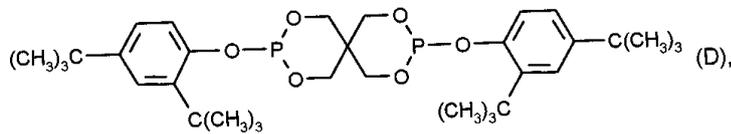
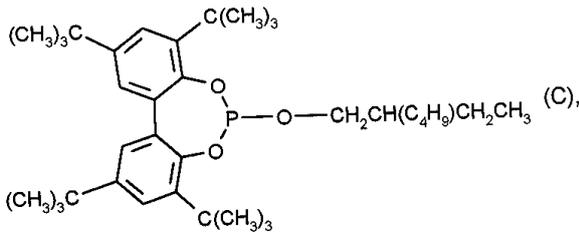
<473> 13. 벤조푸라논 및 인돌리논, 예를들어 US-A-4 325 863호, US-A-4 338 244호, US-A-5 175 312호, US-A-5 216 052호, US-A-5 252 643호, DE-A-4 316 611호, DE-A-4 316 622호, DE-A-4 316 876호, EP-A-0 589 839호 또는 EP-A-0 591 102호에 개시된 것 또는 3-[4-(2-아세톡시에톡시)페닐]-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 5,7-디-삼차부틸-3-[4-(2-스테아로일옥시에톡시)페닐]벤조푸란-2-온, 3,3'-비스[5,7-디-삼차부틸-3-(4-[2-히드록시에톡시]-페닐)벤조푸란-2-온], 5,7-디-삼차부틸-3-(4-에톡시페닐)벤조푸란-2-온, 3-(4-아세톡시-3,5-디메틸페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 3-(3,5-디메틸-4-피발로일옥시페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 3-(3,4-디메틸페닐)-5,7-디-삼차부틸벤조푸란-2-온, 3-(2,3-디메틸페닐)-5,7-디-삼차부틸벤조푸란-2-온.

<474> 본 발명의 특수 구체예로서, 분해될 중합체는 선택된 산화방지제 및 가공 안정화제 또는 이들의 혼합물과 함께 상술한 히드록실아민 에스테르(I)를 추가하는 것에 의해 제조한다. 바람직한 화합물의 예는 다음과 같다:

<475> 펜타에리트리틸테트라키스(3-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트)(Irganox^R1010), 옥타데실 3-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 (IRGANOX 1076), 3,3',3',5,5',5'-헥사-삼차부틸- α , α' , α' -(메시틸렌-2,4,6-트리일)트리-p-크레솔 (IRGANOX 1330), 칼슘 디에틸 비스(((3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐)메틸)포스포네이트) (IRGANOX 1425), 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)트리온 (IRGANOX 3114); 트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트 (Irgafos^R 168), 트리스(노닐페닐)포스파이트, 테트라키스(2,4-디-삼차부틸페닐)[1,1-비페닐]-4,4'-디일비스포스포나이트(IRGANOX P-EPQ), 및 또한 다음 화학식의 포스파이트:

<476>





<477>

<478>

디도데실 3,3'-티오디프로피오네이트 (IRGANOX PS 800), 디옥타데실 3,3'-티오디프로피오네이트 (IRGANOX PS 802);

<479>

5,7-디-삼차부틸-3-(3,4-디메틸페닐)-3H-벤조푸란-2-온 (IRGANOX HP 136) 및 디스테아릴히드록실아민 (Irgastab^R FS 042).

<480>

언급될 수 있는 다른 첨가제는 스테아르산 칼슘 또는 스테아르산 아연과 같은 안티산(antiacids), 히드로탈사이트 또는 젯산 칼슘, 파트코(상품명 Pationic)사로부터의 칼슘 락틸레이트이다.

<481>

특수한 구체예로서, 히드록실아민 에스테르(I) 이외에 예컨대 적합한 비스아조 화합물, 피옥사이드 또는 히드로피옥사이드와 같은 추가의 자유 라디칼의 공급원을 분해될 중합체에 부가할 수 있다.

<482>

적합한 비스아조 화합물은 시판되고 있으며, 예컨대 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티르아미드)이수화물, 2-페닐아조-2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴, 디메틸 2,2'-아조비스이소부티레이트, 2-(카르바모일아조)이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판), 자유 염기인 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘) 또는 히드로클로라이드, 자유 염기인 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 또는 히드로클로라이드, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)에틸]프로피온아미드}또는 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드}이다.

<483>

적합한 피옥사이드 및 히드로피옥사이드는 시판되고 있으며, 예컨대 아세틸시클로헥산술폰일 피옥사이드, 디이소프로필 피옥시디카보네이트, 삼차아밀 페네오데카노에이트, 삼차부틸페네오데카노에이트, 삼차부틸피발레이트, 삼차아밀피발레이트, 비스(2,4-디-디클로로벤조일)피옥사이드, 디이소노나노일피옥사이드, 디데카노일 피옥사이드, 디옥타노일 피옥사이드, 디라우로일 피옥사이드, 비스(2-메틸벤조일) 피옥사이드, 디숙시노일 피옥사이드, 디아세틸 피옥사이드, 디벤조일 피옥사이드, 삼차부틸 피-2-에틸헥사노에이트, 비스(4-클로로벤조일)피옥사이드, 삼차부틸 피이소부티레이트, 삼차부틸 피말레에이트, 1,1-비스(삼차부틸피옥시)-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(삼차부틸피옥시)시클로헥산, 삼차부틸 피옥시이소프로필 카보네이트, 삼차 피이소노나노에이트, 2,5-디-메틸헥산 2,5-디벤조에이트, 삼차부틸 피아세테이트, 삼차아밀 피벤조에이트, 삼차부틸 피벤조에이트, 2,2-비스(삼차부틸피옥시)부탄, 2,2-비스(삼차부틸피옥시)프로판, 디큐릴 피옥사이드, 2,5-디메틸헥

산 2,5-디-삼차부틸퍼옥사이드, 3-삼차부틸퍼옥시-3-페닐 프탈리드, 디-삼차아밀 퍼옥사이드, α, α'-비스(삼차부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 3,5-비스(삼차부틸퍼옥시)-3,5-디메틸-1,2-디옥솔란, 디-삼차부틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥신 2,5-디-삼차부틸 퍼옥사이드, 3,3,6,6,9,9-헥사메틸-1,2,4,5-테트라옥사시클로노난, p-메탄 히드로퍼옥사이드, 피난 히드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 모노-α-히드로퍼옥사이드, 큐멘 히드로퍼옥사이드 또는 삼차부틸히드로퍼옥사이드이다.

<484> 상술한 비스아조 화합물, 퍼옥사이드 또는 히드로퍼옥사이드는, 이들이 종래기술의 방법에서 단독으로 사용될 때 통상적인 양보다 적은 양으로 분해될 중합체에 부가된다.

<485> 본 발명의 더욱 바람직한 구체예로서, 분해온도가 상이한 2개 이상의 자유 라디칼 개시제를 적용하여 중합체의 분해가 2단계로 일어날 수 있다. 이러한 방법을 순차 분해로 칭한다.

<486> 적합한 조성물은 예컨대 본 발명의 자유 라디칼 개시제 및 상술한 퍼옥사이드 또는 W097/49737호에 기재된 NOR-화합물과 상술한 히드록실아민 에스테르(I)의 조합물을 포함한다.

<487> 2개 분해온도는 2단계 방법에 영향을 주기에는 충분히 떨어져 있는 것이 필요하다. 예컨대 약 180-220°C 범위의 분해온도를 갖는 퍼옥사이드는 약 240-280°C 범위의 분해온도를 갖는 히드록실아민 에스테르(I)과 조합될 수 있거나 또는 약 240-280°C 범위의 분해온도를 갖는 히드록실아민 에스테르(I)는 300°C 이상의 분해온도를 갖는 W0 97/49737호에 기재된 NOR-화합물과 조합될 수 있다.

<488> 놀랍게도 소량의 자유 니트록실 라디칼 존재하에서 분해가 유리하게 실시될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 보다 더 용이하게 제어가능한 중합체 분해가 가능해서 더 일정한 용융 특성을 갖게 할 수 있다. 적합한 니트록실 라디칼은 공지되어 있으며 예컨대 US-A-4,581,429호 또는 EP-A-621 878호에 기재되어 있다. 열린 사슬 구조는 WO 99/03894호 및 WO 00/07981호에 기재되어 있다. 또한 피페리딘 형의 NO-유도체는 WO 99/67298호 및 영국 특허 명세서 2,335,190호에 기재되어 있다. 헤테로시클릭 화합물의 기타 NO-유도체는 영국특허 명세서 2,342,649호에 기재되어 있다.

<489> 물론 공정중에 분해온도가 상이한 자유 라디칼 생성제의 혼합물도 사용가능하다.

<490> 본 발명의 바람직한 구체예는,

<491> R_a는 -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, 트리플루오로아세틸, 벤조일, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, C₁-C₆알킬카르바모일 및 페닐 카르바모일로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;

<492> R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며;

<493> R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립해서 수소 또는 C-C₆알킬이고;

<494> Q는 이가 라디칼 -(CR₇R₈)- 이며, 이때 R₇ 및 R₈은 각각 수소이며; 또

<495> Z₁은 이가 라디칼 -(CR₁₂R₁₃)- 이고, 이때 서로 독립적으로 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃의 하나는 수소이고 그 나머지는 C₁-C₆알콕시, 벤조일옥시, -O-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, 트리플루오로아세톡시, C₁-C₆알킬카르바모일옥시 및 페닐카르바모일옥시로 구성된 군으로부터 선택된 에테르화되거나 에스테르화된 히드록시인 히드록실아민 에스테르(Ia)를 부가하는 방법에 관한 것이다.

<496> 상기 바람직한 구체예로서, R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이다.

<497> R₅ 및 R₆은 상기 a)하에서 정의된 의미를 갖는다.

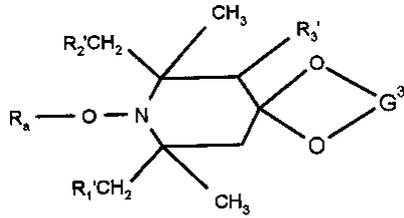
<498> Q는 이가 라디칼 -(CR₇R₈)- 이며, 이때 R₇ 및 R₈은 각각 수소이다.

<499> Z₁은 이가 라디칼 -(CR₁₂R₁₃)- 이고, 이때 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃의 하나는 수소이고 그 나머지는 예컨대 메톡시, 에톡시 또는 n-프로폭시와 같은 C₁-C₆알콕시, 벤조일옥시, 예컨대 삼차부톡시카르보닐옥시와 같은 -O-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, 트리플루오로아세톡시, C₁-C₆알킬카르바모일옥시 및 페닐카르바모일옥시로 구성된 군으로부터 선택된 에테르화되거나 에스테르화된 히드록시이다.

<500> 바람직한 구체예는 R_a가 예컨대 아세틸, 피발로일 또는 스테아로일과 같은 -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, 트리플루

오로아세틸, 벤조일, 예컨대 삼차부톡시카르보닐과 같은 -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, 예컨대 에틸카르바모일과 같은 C₁-C₆알킬카르바모일 및 페닐카르바모일로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼인 히드록실아민 에스테르(Ia)를 사용하는 방법을 기초로한다.

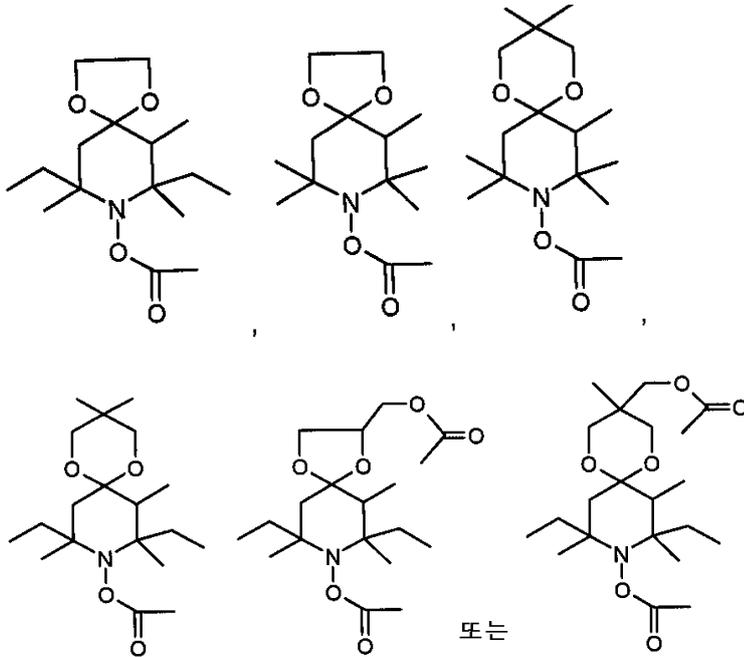
<501> 더욱 바람직한 방법의 구체예로서, n = 1인 하기 화학식(IC')의 화합물을 사용한다:



(IC')

<502>
<503> 식중에서,

<504> R₄, R₁' 및 R₂' 및 R₃'은 화학식(IA)하에서 정의된 바와 같고 또 G³은 예컨대 에틸렌 또는 2,2-디메틸프로필렌 또는 2,2-디에틸프로필렌과 같은 C₂-C₈알킬렌; 예컨대 1-아세톡시-2,3-프로필렌과 같은 C₄-C₂₂아실옥시알킬렌; 예컨대 2-아세톡시메틸-2-에틸프로필렌 또는 2-팔미토일옥시메틸-2-에틸프로필렌과 같은 2-C₂-C₁₈알칸오일옥시메틸-2-에틸프로필렌임. 적합한 화학식(IC')의 화합물은 하기 구조식을 갖는다:



<505>

<506>

<507> 특히 바람직한 구체예는 상술한 신규 화합물 a)-d)의 하나 이상을 폴리프로필렌, 프로필렌 공중합체 또는 폴리프로필렌 배합물에 부가하고 그 혼합물을 280°C 이하의 온도로 가열하는 것을 포함하는, 폴리프로필렌, 프로필렌 공중합체 또는 폴리프로필렌 배합물의 분자량을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

<508> 본 발명은 또한 상술한 신규 화합물을 사용하고 또 히드록시기가 상술한 아실 라디칼 R₄에 의해 에스테르화된 공지 히드록실아민 에스테르(I)를 사용하여, 폴리에틸렌, 예컨대 저분자량 폴리에틸렌(LDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 선상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 분지된 저밀도 폴리에틸렌(BLDPE) 또는 필립스 촉매를 사용하여 제조된 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌, 프로필렌 공중합체 또는 폴리프로필렌 배합물과 배합된 폴리에틸렌 배합물의 분자량 또는 가교를 제어 증가시키는 방법을 제공한다.

<509> 방법 기술에 유용한 히드록실아민 에스테르(I)의 이로운 특성은 폴리에틸렌의 가교 적합성이다. 파이프 및 케이블 제조에 필요한 고분자량 폴리올레핀 등급은 피옥사이드를 이용한 가교에 의해 주로 합성된다[H. Dominighaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, Springer-Verlag, Berlin, 5th edition, 1998, Chapter 2.1.1, pp.156-159], 예컨대 엔겔 공정; 피옥사이드를 부가한 RAM 압출; 시오플라스(Sioplas) 공정;

퍼옥사이드-개시된 비닐실란의 그래프팅 및 뒤이은 물에 의한 가교. 소망하는 변수, 예컨대 용융 점도를 중합체 가공 공정에 의해 설정하면, 부가된 첨가제/첨가제 계의 제어된 반응성 및 작용모드가 성공적인 반응에 필수적이다. 예컨대 폴리에틸렌 왁스, 플루오르화된 중합체, 금속 비누, 지방산 에스테르 등과 같은 가공보조제 및 충전제는 중합체의 분자량과 가공특성 및 퍼옥사이드와의 가교반응에 큰 영향을 주지 않으므로, 다중 불포화 올레핀 또는 불포화 중합체는 일반적으로 가공문제, 예컨대 아주 높은 용융점도, 겔 형성 등을 나타낸다. 상기 참조. 또한 퍼옥사이드 및 퍼옥사이드 잔류물의 반응 생성물은 중합체의 장기간 안정성에 나쁜 영향을 줄 수 있다. 퍼옥사이드 부가에 의한 중합체 가공에서 안전 특성도 또한 중요한 역할을 한다.

<510> 따라서 가교 제어, 예컨대 중합체 가공하는 동안 분자량의 측도로서 용융 점도의 표적 설정을 가능하게 하고 자유 라디칼 생성제인 퍼옥사이드의 사용과 관련된 문제를 해결하는 취급하기 간단하고 효과적인 첨가제 계가 요청되고 있다.

<511> 놀랍게도 상술한 신규 화합물 및 히드록시기가 정의된 아실 라디칼 R_a에 의해 에스테르화된 공지된 히드록실아민 에스테르(I)는 폴리에틸렌, 예컨대 저분자량 폴리에틸렌(LDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 선상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 분지된 저밀도 폴리에틸렌(BLDPE) 또는 필립스 촉매를 사용하여 제조된 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 배합물의 분자량/가교를 제어 증가시키는데 적합하다는 것이 밝혀졌다.

<512> 공중합체 및 삼중합체 또는 공중합체 배합물의 경우, 고비율의 에틸렌은 폴리에틸렌과 유사한 특성을 초래하지만, 고비율의 프로필렌은 폴리프로필렌과 유사한 특성을 초래한다. 상술한 공중합체 및 삼중합체 또는 공중합체 배합물이 일부의 다중 불포화 올레핀을 함유하면, 가교가능성은 자유 이중 결합의 농도가 증가함에 따라서 증가한다.

<513> 폴리에틸렌의 가교정도는 첫째로 중합체의 성질 및 둘째로 가공 조건(온도) 또는 사용된 첨가제의 농도에 따라 다르다. 첨가제의 농도가 높으면 고도의 가교를 초래한다.

<514> 폴리에틸렌의 분자량의 제어증가를 달성하기 위한 방법은, 상기 정의된 화합물(I), 특히

<515> R_a는 -C(=O)-H, -C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -C(=O)-C₂-C₁₉알켄일, -C(=O)-C₂-C₄알켄일-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴, -C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂, -P(=O)-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)₂-C₁-C₁₉알킬, -P(=O)-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-C₁-C₁₉알킬)₂, -P=O(-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(=O)-O-C₁-C₆알킬, -P(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -P=O(-O-C₁-C₆알킬)₂, -P=O(-O-C₆-C₁₀아릴)₂, -P(-O-C₁-C₆알킬)₂ 및 -P(-O-C₆-C₁₀아릴)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼이고;

<516> R₁ - R₄는 각각 C₁-C₆알킬이며;

<517> R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립해서 수소, C₁-C₆알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이거나; 또는 R₅ 및 R₆은 합쳐져서 산소이고;

<518> Q는 직접결합 또는 이가 라디칼 -(CR₇R₈)- 또는 -(CR₇R₈-CR₉R₁₀)- 이며, 이때 R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 독립해서 수소 또는 C₁-C₆알킬이며; 또

<519> Z₁은 산소 또는 이가 라디칼 -NR₁₁- 또는 -(CR₁₂R₁₃)- 이고, 이때 R₁₁은 수소, C₁-C₆알킬, C₆-C₁₀아릴 또는 상술한 의미중의 하나를 갖는 아실 라디칼 이거나; 또는 서로 독립적으로,

<520> R₁₂ 및 R₁₃은 각각 수소 또는 C₁-C₆알킬이거나; 또는

<521> 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃의 하나는 수소 또는 C₁-C₆알킬이고 그 나머지는 C₁-C₆알킬, C₁-C₆알콕시, 아릴옥시; -O-C(=O)-H, -O-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -O-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -O-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -O-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -O-C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -O-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실옥시; C₁-C₆알킬아미노, 디-C₁-C₆알킬아미노, C₆-C₁₀아릴아미노; -NH-C(=O)-H, -NH-C(=O)-C₁-C₁₉알킬, -NH-C(=O)-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-O-C₁-C₆알킬, -NH-C(=O)-O-C₆-C₁₀아릴, -NH-C(=O)-NH-C₁-C₆알킬, -NH-C(=O)-NH-C₆-C₁₀아릴 및 -NH-C(=O)-N(C₁-C₆알킬)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실아미노; -N[-C(=O)-C₁-C₁₉알킬]₂, -N[-C(=O)-C₆-C₁₀

아틸]₂, $-N[-C(=O)-C_1-C_6\text{알킬렌}-C(=O)-]$, $-N[-C(=O)-C_2-C_6\text{알켄일렌}-C(=O)-]$ 로 구성된 군으로부터 선택된 디아실아미노; 및 프탈이미도 또는 N-아실-N-C₁-C₆알킬아미노이고; 또는 2개 라디칼 R₁₂ 및 R₁₃이 합쳐져서 옥소인 화학식(1a)의 화합물을 분자량을 증가시킬 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 배합물에 부가하는 것을 특징으로 한다.

<522> 상기 정의된 바와 같은 화합물(IA)-(IN)을 포함하는 히드록실아민 에스테르(I)를 에틸렌 중합체에 부가하는 것은 중합체가 용융되어 첨가제와 혼합되는 모든 통상의 혼합 기기에서 실시할 수 있다. 적합한 기기는 당업자에게 공지되어 있다. 이들은 혼합기, 혼련기 및 압출기이다. 상기 방법은 압출기에서 가공하는 동안 첨가제를 부가하는 것에 의해 바람직하게 실시된다.

<523> 특히 바람직한 가공 기기는 단축 스크류 압출기, 공회전 및 반회전 이축 스크류 압출기, 유성연동 기어 압출기, 링 압출기 또는 진공이 인가될 수 있는 적어도 하나의 가스 제거 격실을 구비한 공혼련기이다.

<524> 적합한 압출기 및 혼련기는 예컨대 상술한 *Handbuch der Kunststoff extrusion, Vol. 1, pp. 3-7* 에 기재되어 있다.

<525> 복수의 성분을 부가하면, 이들은 미리 혼합되거나 개별적으로 부가될 수 있다.

<526> 중합체들은 충분한 시간 동안 승온에 처리되어 소망하는 분해가 생성되도록 할 필요가 있다. 본 발명의 방법의 바람직한 구체예로서, 약 160°C 내지 300°C 범위의 온도가 이용된다. 특히 바람직한 방법 변형으로서, 약 170°C 내지 280°C 범위, 특히 약 180-240°C 범위의 온도가 이용된다.

<527> 분자량 또는 가교를 증가시키는데 필요한 시간은 온도, 분자량이 증가될 물질의 양 및 사용된 압출기의 형태의 함수로서 다양할 수 있다. 통상 약 10초 내지 20분, 특히 20초 내지 10분이다.

<528> 상술한 히드록실아민 에스테르(I)는 종래기술에서 흔히 사용된 피옥사이드 처럼 중합체 사슬의 가교에 영향을 주므로, 분지된 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌 배합물을 배합하는 동안 분자량을 증가시키는데 적합하다.

<529> 폴리에틸렌의 분자량(가교)을 증가시키는 방법에 있어서, 상술한 히드록실아민 에스테르(I)는 분자량을 증가시킬 중합체의 양을 기준하여 약 0.01 내지 10.0 중량%, 특히 0.1 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 3.0 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 2.0 중량%의 농도로 존재한다.

<530> 폴리에틸렌 유형의 적합한 중합체는 예컨대 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 고분자량 고밀도 폴리에틸렌(HMWHDPPE), 초고분자량 고밀도 폴리에틸렌(UHMW HDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 분지된 저밀도 폴리에틸렌(BLDPE) 또는 필립스 촉매를 사용하여 제조된 폴리에틸렌과 에틸렌 공중합체, 및 폴리에틸렌 배합물이다. 에틸렌 공중합체는, 상기 경우, 상이한 비율의 공단량체를 함유할 수 있다. 언급할 수 있는 예로서 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐과 같은 1-올레핀; 이소부틸렌; 스티렌; 예컨대 시클로펜텐, 시클로헥센 또는 노르보르넨과 같은 시클로올레핀; 또는 부타디엔, 이소프렌, 1,4-헥사디엔, 시클로펜타디엔, 디시클로펜타디엔, 노르보르나디엔 또는 에틸리넨노르보르넨과 같은 디엔이다.

<531> 폴리에틸렌 배합물은 폴리에틸렌과 폴리올레핀의 혼합물이다. 그 예는 폴리프로필렌(PP)과의 혼합물, 다양한 PE유형, 예컨대 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 고분자량 고밀도 폴리에틸렌(HMWHDPPE), 초고분자량 고밀도 폴리에틸렌(UHMW HDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 분지된 저밀도 폴리에틸렌(BLDPE) 및 특히 다량의 디엔을 함유하는 에틸렌-프로필렌-디엔 삼중합체(EPDM)와의 혼합물이다.

<532> 중합체로의 혼입은 상술한 기재된 신규 또는 공지된 히드록실아민 에스테르(I) 또는 그의 혼합물 및 필요한 경우 추가의 첨가제를 방법 기술에 통상적인 방법을 이용하여 혼합하는 것에 실시할 수 있다.

<533> 다르게는, 상기 혼입은 본 발명에 따라 사용된 화합물의 분해를 유발하지 않는(잠재적 화합물) 온도에서 실시할 수 있다. 이렇게하여 제조된 중합체는 두 번째 가열되고 승온에서 중합체의 소망하는 분자량 증가(가교)가 생기기 전에 충분한 시간 동안 처리된다.

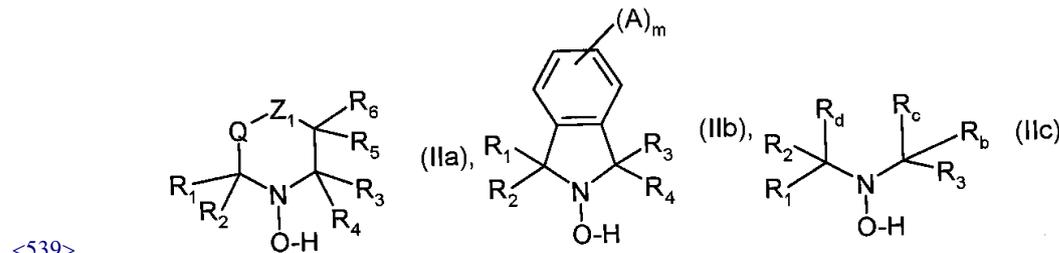
<534> 상기 화합물은, 이들을 함유하는 마스터배치 형태로 분자량을 증가시킬 중합체에 약 1 내지 25중량%의 농도로 부가될 수 있다. 상기 마스터배치(농축물)는 본 발명에 따라 사용된 화합물의 가교를 유발하지 않는 온도에서 제조될 수 있다.

<535> 특수한 구체예로서, 폴리프로필렌을 분해시키기 위한 방법에서 상술한 바와 같은 첨가제 및/또는 안정화제는 분자량을 증가시킬 중합체에 추가될 수 있다.

<536> 더욱 특수한 구체예로서, 폴리프로필렌의 분해방법에서 상술한 바와 같은 자유 라디칼의 공급원, 예컨대 비스아조 화합물, 퍼옥사이드 또는 히드로퍼옥사이드는, 상술한 히드록실아민 에스테르(I) 이외에, 분자량을 증가시킬 중합체에 추가될 수 있다.

<537> 상술한 비스아조 화합물, 퍼옥사이드 또는 히드로퍼옥사이드는, 이들이 종래기술에 따른 방법에 따라 단독으로 사용될 때의 통상적인 양에 비하여 소량으로 분자량을 증가시킬 중합체에 추가된다.

<538> 상술한 신규 화합물은 공지 방법으로 제조될 수 있다. 이들 화합물의 제조는 본 발명의 목적이며 예컨대 하기 화학식



<539>의 적합한 히드록실아민을, 통상의 에스테르화 반응으로, 기 R_a 를 도입하며 $-C(=O)-H$, $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-C(=O)-C_2-C_{19}$ 알켄일, $-C(=O)-C_2-C_4$ 알켄일- C_6-C_{10} 아릴, $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 알킬, $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 아릴 및 $-C(=O)-N(C_1-C_6\text{알킬})_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼에 상응하는 산 R_a-H 또는 그의 반응성 작용 유도체, 예컨대 산 클로라이드와 같은 산 할라이드 R_a-X , 또는 예컨대 $(R_a)_2O$ 과 같은 무수물과 반응시키는 것에 의해 실시할 수 있다.

<541> R_a 가 $-P(=O)-C_1-C_{19}$ 알킬, $-P(=O)-C_6-C_{10}$ 아릴, $-P(=O)-C_2-C_6-C_{10}$ 아릴, $-P(=O)(-C_1-C_{19}\text{알킬})_2$, $-P(=O)(-C_6-C_{10}\text{아릴})_2$, $-P(=O)-O-C_1-C_6$ 알킬, $-P(=O)-O-C_6-C_{10}$ 아릴, $-P(=O)(-O-C_1-C_6\text{알킬})_2$, $-P(=O)(-O-C_6-C_{10}\text{아릴})_2$, $-P(-O-C_1-C_6\text{알킬})_2$ 및 $-P(-O-C_6-C_{10}\text{아릴})_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 아실 라디칼인 화합물(Ia)은, 마찬가지로, 히드록실아민을 상응하는 인-함유 산의 반응성 작용 유도체, 예컨대 산 할라이드와 에스테르화시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

<542> 비시클릭 화합물 Id)는 예컨대 히드록실아민(IIa)을, 기

<543> 를 도입할 수 있는 디카르복시산(HOOC) $_2$ X의 작용 유도체, 예컨대 디할라이드 $(XOC)_2X$, 예컨대 염화 옥살릴 ($X = O$, 직접결합) 또는 염화 아디포일($X = 4$)과 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

<544> 신규 화합물을 제조하기 위해 상술한 출발물질은 공지된 것이다.

<545> 자유 라디칼 중합반응에 의해 올리고머, 코올리고머, 중합체 또는 공중합체를 제조하기 위한 방법에 사용될 수 있는 공지 히드록실아민 에스테르(Ia)의 제조는 예컨대 미국특허 4,590,231호, 5,300,647호, 4,831,134호, 5,204,473호, 5,004,770호, 5,096,950호, 5,021,478호, 5,118,736호, 5,021,480호, 5,015,683호, 5,021,481호, 5,019,613호, 5,021,486호, 5,021,483호, 5,145,893호, 5,286,865호, 5,359,069호, 4,983,737호, 5,047,489호, 5,077,340호, 5,021,577호, 5,189,086호, 5,015,682호, 5,015,678호, 5,051,511호, 5,140,081호, 5,204,422호, 5,026,750호, 5,185,448호, 5,180,829호, 5,262,538호, 5,371,125호, 5,216,156호, 5,300,544호에 기재되어 있다.

실시예

<546> 하기 실시예는 본 발명의 상술한 목적을 상세히 설명한다.

실시예

<548> A) 화합물의 제조

<549> A 1: 아세트산의 N-삼차부틸-N-(1-삼차부틸아미노카르보닐-1-메틸에틸)히드록실아민 에스테르 (101)

<550> 5.2 ml(0.055몰)의 무수 아세트산을 냉각시키면서 WO 00/07891호의 실시예 2에 그 제법이 기재된 11.5 g(0.05 몰)의 N-삼차부틸-N-(1-삼차부틸아미노카르보닐-1-메틸에틸)히드록실아민 및 0.5 g의 4-디메틸아미노피리딘이 50 ml의 피리딘에 용해된 용액에 적가하였다. 이 혼합물을 실온에서 18시간 동안 교반한 다음 500 ml의 물로 희석시키고 또 2 x 50 ml의 삼차부틸메틸에테르를 사용하여 추출하였다. 유기 상을 5% HCl 및 물로 세척하고 MgSO₄에서 건조시켰다. 회전 증발기에서 용매를 증류제거하여 무색 액체 형태의 화합물(101) 25.3 g(93%)을 얻었다.

<551> C₁₄H₂₈N₂O₃ 에 대한 이론치: 61.73% C, 10.36% H, 10.28% N

<552> 실측치: 61.65% C, 10.37% H, 10.14% N

<553> A 2: 벤조산의 N-삼차부틸-N-(1-삼차부틸아미노카르보닐-1-메틸에틸)히드록실아민 에스테르 (102)

<554> 염화 벤조일을 사용하여 실시예 A1의 과정을 반복하여 무색 결정 형태로 수득되며 융점: 61-64°C(헥산)의 화합물(102)을 80% 수율로 얻었다.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 1.27 s (t-Bu), 1.29 s (Me), 1.39 s (t-Bu), 1.49 s (Me), 7.45-8.08 m (5 ArH), 7.79 bs (NH).

<555> A 3: 2,2,5,5-테트라메틸-4-옥소-이미다졸리딘-1-일 아세테이트 (103)

<557> 28.2 g(0.2몰)의 2,2,5,5-테트라메틸-4-옥소이미다졸리딘 (T.Toda 등, Bull.Chem.Soc. Japan 44, 3345 (1971) 에 기재된 바와 같이 제조)이 200 ml의 아세트산 에틸에 현탁된 현탁액에, 얼음에서 냉각시키면서 44.7 g(0.23 몰)의 39% 과아세트산을 적가하였다. 그 현탁액을 실온에서 20시간 더 교반한 다음 여과하였다. 여과 케이크를 소량의 아세트산 에틸로 세척하고 건조시켰다. 백색분말로서 융점이 240-245°C이며 MS(EI): m/e = 158 (M⁺)인 1-히드록시-2,2,5,5-테트라메틸-4-옥소이미다졸리딘 18.9 g을 얻었다.

<558> 상기 히드록실아민을 사용하여 화합물(101)의 제조와 유사한 과정으로 처리하여 무색 결정 형태로 수득되며 융점(디클로로메탄/헥산)이 188-190°C인 표제 화합물(103)을 84% 수율로 얻었다.

<559> C₉H₁₆N₂O₃ 에 대한 이론치: 53.99% C, 8.05% H, 13.99% N

<560> 실측치: 54.37% C, 7.90% H, 13.90% N

<561> A 4: 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디히드로이소인돌-2-일 2,4,6-트리메틸벤조에이트(104)

<562> 6.6 g(0.035몰)의 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디히드로이소인돌 N-옥사이드를 대기압하, 0.12 g의 PtO₂ 상에서, 66 ml 에탄올중에서 포화될 때 까지 수소화시켰다. 촉매를 여과제거하고 용매를 회전증발기상에서 증발시킨 후 결정성 잔류물을 소량의 디클로로메탄으로부터 재결정화시켰다. 이로써 무색결정 형태로 수득되며 융점이 128-130°C인 N-히드록시-1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디히드로이소인돌 5.2 g(78%)을 얻었다.

<563> C₁₂H₁₇NO 에 대한 이론치: 75.35% C, 8.96% H, 7.32% N

<564> 실측치: 75.19% C, 8.95% H, 7.23% N

<565> 상기 히드록실아민 화합물 및 2,4,6-트리메틸벤조일 클로라이드를 사용하여 화합물(101)의 제법과 유사한 과정으로 처리하여 무색 결정형태로 수득되며 융점: 181-183°C (디클로로메탄/메탄올)의 화합물(104)을 92% 수율로 얻었다.

<566> C₂₂H₂₇N₂O₂ 에 대한 이론치: 78.30% C, 8.06% H, 4.15% N

- <567> 실측치: 78.46% C, 8.12% H, 4.02% N
- <568> A 5: 1-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 벤조에이트 (105)
- <569> 1-히드록시-4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(T. Kurumada 등, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1984), 22(1), 277-81)에 기재된 바와 같이 제조)을 사용하여 화합물(101)의 제법과 유사한 방식으로 처리하여 무색결정 형태로 수득되며 융점: 110-112°C(아세토니트릴)인 화합물(105)을 90% 수율로 얻었다.
- <570> C₁₈H₂₅NO₄ 에 대한 이론치: 67.69% C, 7.89% H, 4.39% N
- <571> 실측치: 67.61% C, 7.77% H, 4.38% N
- <572> A 6: 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일 아세테이트 (106)
- <573> *Paleos C.M.* 등, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977), (10), 345-6에 기재된 바와 같이 제조된 1,4-디히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 사용하여 화합물(101)의 제법과 유사하게 처리하여 무색결정 형태로 수득되며 융점: 70-73°C(아세토니트릴)의 화합물(106)을 40% 수율로 얻었다.
- ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.13-5.03 m (1H), 2.11 s (CH₃), 2.04 s (CH₃), 1.95-1.74 m (4H), 1.25 s (2x CH₃), 1.11 s (2x CH₃).**
- <574>
- <575> A 7: 1-(2,2-디메틸프로피오닐옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 벤조에이트 (107)
- <576> 1-히드록시-4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(Kurumada T. 등, 상기 인용문중에 기재된 바와 같이 제조) 및 염화 피발로일을 사용하여 화합물(101)의 제법과 유사하게 처리하여 무색결정 형태로 수득되며 융점: 107-110°C(헥산)의 화합물(107)을 70% 수율로 얻었다.
- <577> C₂₁H₃₁NO₄ 에 대한 이론치: 69.78% C, 8.64% H, 3.8% N
- <578> 실측치: 69.69% C, 8.54% H, 3.86% N
- <579> A 8: 4-(2,2-디메틸프로피오닐옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일 2,2-디메틸프로피오네이트 (108)
- <580> *Paleos C.M.* 등, 상기 인용문에 기재된 바와 같이 제조된 1-히드록시-4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 스테아로일을 사용하여 화합물(101)의 제법과 유사하게 처리하여 무색결정 형태로 수득되며 융점: 43-46°C(펜탄)의 화합물(108)을 67% 수율로 얻었다.
- ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.09 - 5.01 m (1H), 1.92-1.74 m (4H), 1.28 s (t-Bu), 1.26 s (2xCH₃), 1.18 s (t-Bu), 1.08 s (2 x CH₃).**
- <581>
- <582> A 9: 2,2,6,6-테트라메틸-1-옥타데카노일옥시피페리딘-4-일 벤조에이트 (109)
- <583> Kurumada T. 등, 상기 인용문중에 기재된 바와 같이 제조된 1-히드록시-4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 스테아로일을 사용하여 화합물(101)의 제법과 유사하게 처리하여 무색결정 형태로 수득되며 융점: 85-89°C(아세토니트릴)의 화합물(109)을 60% 수율로 얻었다.
- <584> C₃₄H₅₇NO₄ 에 대한 이론치: 75.09% C, 10.56% H, 2.58% N
- <585> 실측치: 75.00% C, 10.22% H, 2.57% N
- <586> A 10: 2,2,6,6-테트라메틸-4-프로폭시피페리딘-1-일 2,2-디메틸프로피오네이트 (110)
- <587> 21.4 g(0.1몰)의 4-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 N-옥사이드 (제조에 대해서는 DE-A-4 219 459호

참조)를 20 ml의 톨루엔중의 4 바에서 0.05 g의 백금(카본상 10%)을 사용하여 포화될 때 까지 수소화시켰다. 촉매를 여과제거하고 질소하의 무색 여액에 13 g(0.108몰)의 염화 피발로일을 적가하였다. 약간의 발열반응이 감소된 후, 혼합물을 실온에서 1시간 교반하고 20 ml의 물로 희석시켰다. 유기 상을 4% NaOH 용액으로 세척하고 MgSO₄상에서 건조시킨 다음 회전 증발기상에서 톨루엔을 유리시켰다. 이로써 무색 오일 형태의 화합물(110) 13.5 g(45%)을 얻었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 3.63 - 3.54 m (1H), 3.38 t (CH₂), 1.92-1.48 m (6H), 1.27 s (t-Bu), 1.23 s (2 x CH₃), 0.93 s (2 x CH₃), 0.90 t (CH₃).

<588>

<589>

A 11: 1-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 벤조에이트 (111)

<590>

Kurumada T. 등, 상기 인용문중에 기재된 바와 같이 제조된 1-히드록시-4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 벤조일을 사용하여 화합물(101)을 제조하는 방법과 유사한 방식으로 처리하여 무색 결정 형태로 수득되며 용점: 138-140°C(톨루엔/헥산)인 화합물(111)을 83% 수율로 얻었다.

<591>

C₂₃H₂₇N₃O₄ 에 대한 이론치: 72.42% C, 7.13% H, 3.67% N

<592>

실측치: 72.28% C, 7.20% H, 3.70% N

<593>

A 12: 2,2,6,6-테트라메틸-4-프로폭시피페리딘-1-일 아세테이트 (112)

<594>

21.4 g(0.1몰)의 4-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 N-옥사이드 (제법에 대해서는 DE-A-4 219 459호 참조) 및 11 g(0.108몰)의 무수 아세트산의 혼합물을 4 바아에서 0.15 g의 백금(탄소상 10%)상에서 포화될 때 까지 수소화시켰다. 촉매를 여과제거한 후 여액을 50 ml의 삼차부틸 메틸 에테르로 희석시키고, 냉 12% NaOH 용액, 5% HCl 및 마지막으로 물로 세척하고 MgSO₄에서 건조시키고 회전 증발기상에서 용매를 제거하였다. 이로써 무색 오일 형태의 화합물(112)을 18.1 g(70%) 얻었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 3.60-3.50 m (1H), 3.34 t (CH₂), 2.05 s (CH₃CO), 1.90-1.49 m (6H), 1.15 s (2 x CH₃), 1.05 s (2 x CH₃), 0.87 t (CH₃).

<595>

<596>

A 13: 비스(4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일)헥산디카르복실레이트 (113)

<597>

Kurumada T. 등, 상기 인용문중에 기재된 바와 같이 제조된 1-히드록시-4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 아디포일을 사용하여 화합물(101)을 제조하는 방법과 유사한 방식으로 처리하여 무색 결정 형태로 수득되며 용점: 130-135°C(디클로로메탄/아세토니트릴)인 화합물(113)을 81% 수율로 얻었다.

<598>

C₃₈H₅₂N₂O₈ 에 대한 이론치: 68.65% C, 7.88% H, 4.21% N

<599>

실측치: 68.58% C, 8.07% H, 4.34% N

<600>

A 14: 비스(4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일)옥살레이트 (114)

<601>

Kurumada T. 등, 상기 인용문중에 기재된 바와 같이 제조된 1-히드록시-4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 옥살릴을 사용하여 화합물(101)을 제조하는 방법과 유사한 방식으로 처리하여 무색 결정 형태로 수득되며 용점: 211-215°C(디클로로메탄/헥산)인 화합물(114)을 70% 수율로 얻었다.

<602>

C₃₃H₄₄N₂O₈ 에 대한 이론치: 67.09% C, 7.29% H, 4.60% N

<603>

실측치: 66.89% C, 7.22% H, 4.56% N

<604>

A 15: 1-삼차부톡시카르보닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 벤조에이트 (115)

<605>

Kurumada T. 등, 상기 인용문중에 기재된 바와 같이 제조된 6.95 g(0.025몰)의 1-히드록시-4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 0.15g의 4-디메틸아미노피리딘 및 9.5g (0.043몰)의 디-삼차부틸 디카르보네이트를 30 ml의 THF중에서 45°C에서 30시간 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 회전 증발기상에서 증발건조시켰

다. 잔류물을 헥산 에틸 아세테이트 9:1을 사용하여 실리카겔상에서 크로마토그래피처리하여 디클로로메탄/헥산 으로부터 재결정화시키면 109-111℃에서 용융되는 화합물(115) 6.2 g(66%)을 얻었다.

<606> C₂₁H₃₁NO₅ 에 대한 이론치: 66.82% C, 8.28% H, 3.71% N

<607> 실측치: 66.83% C, 7.96% H, 3.65% N

<608> A 16: 1-디페닐포스포노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 벤조에이트 (116)

<609> Kurumada T. 등, 상기 인용문중에 기재된 바와 같이 제조된 1-히드록시-4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 염화 디페닐포스핀을 사용하여 화합물(101)을 제조하는 방법과 유사한 방식으로 처리하여 무색 결정 형태로 수득되며 용점: 169-173℃(디클로로메탄/헥산)인 화합물(116)을 84% 수율로 얻었다.

<610> C₂₈H₃₂NO₄P 에 대한 이론치: 70.43% C, 6.75% H, 2.93% N

<611> 실측치: 70.25% C, 6.67% H, 2.79% N

<612> A 17: 1-에틸카르바모일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 에틸카르바메이트 (117)

<613> *Paleos C.M.* 등, 상기 인용문에 기재된 바와 같이 제조되고 100 ml의 1,2-디클로로에탄중의 1,4-디히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 10.0 g(0.058몰)에 질소하에 20 ml(0.26몰)의 에틸 이소시아네이트를 적가하였다. 이 혼합물을 70℃에서 30시간 동안 교반한 다음 회전 증발기상에서 증발건조시켰다. 잔류물을 크실렌으로부터 재결정하여 무색결정이며 용점: 149-151℃인 화합물(117)을 14.4 g(77%) 얻었다.

<614> C₁₅H₂₉N₃O₄ 에 대한 이론치: 57.12% C, 9.27% H, 13.32% N

<615> 실측치: 57.42% C, 9.28% H, 13.02% N

<616> A 18: 1-페닐카르바모일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 페닐카르바메이트(118)

<617> 페닐 이소시아네이트를 사용하여 화합물(117)의 제법과 유사하게 하여 무색 결정으로서 용점 188-190℃의 화합물(118)을 64% 수율로 얻었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.7 bs (NH), 7.49-7.08 m (10 ArH), 6.63 bs (NH), 5.20 - 5.10 m (1H), 2.33-1.72 m (4H), 1.42 s (2 x CH₃), 1.27 s (2 x CH₃).

<618>

<619> A 19: 1-아세톡시-2,2-디에틸-6,6-디메틸피페리딘-4-일 아세테이트 (119)

<620> 실시예 A 10과 유사한 방법을 이용하여 2,2-디에틸-6,6-디메틸-4-히드록시피페리딘 N-옥사이드(제법의 경우 독일 특허출원 199 49 352.9 참조)를 수소화시켜 상응하는 히드록실아민을 얻었다. 조 히드록실아민을 실시예 A 1 과 유사한 방법을 이용하여 무수 아세트산을 사용하여 아세틸화시켰다. 화합물(119)을 황색오일로서 62% 수율로 얻었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.10 - 5.0 m (1H), 2.05 s (CH₃CO), 2.03 s (CH₃CO), 1.95-1.52 m (8H), 1.28 s (CH₃), 1.10 s (CH₃), 0.98-0.83 m (2 x CH₃).

<621>

<622> A 20: 4-아세톡시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘-1-일 아세테이트 (120)

<623> 실시예 A 19와 유사한 방법을 이용하여 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘 N-옥사이드로부터 얻은 황색 오일로서 화합물(120)을 제조하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.40 - 4.85 m (1H), 2.23 - 0.8 m (28H).

<624>

<625> A 21: 4-아세톡시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘-1-일 2,2-디메틸프로피오네이트 (121)

<626> 실시예 A 1과 유사한 방법을 이용하여 2,2-디에틸-6,6-디메틸-4-히드록시피페리딘 N-옥사이드(제법의 경우 독일

특허출원 199 49 352.9 참조)를 아세틸화시키고 실시예 A 10과 유사한 방법에 의해 무색 오일형태로 수득되는 화합물(121)로 전환시켰다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.36-4.83 m (1H), 2.20 -0.77 m (34H).

<627>

A 22: 4-삼차부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸-3-옥소피페라진-1-일 아세테이트 (122)

<628>

실시예 A 10과 유사한 방법을 이용하여 4-삼차부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸피페라진-3-온 N-옥사이드(제법의 경우 독일특허출원 199 49 352.9 참조)를 상응하는 히드록실아민으로 환원시키고 실시예 1과 유사한 방법에 의해 아세틸화하는 것에 의해 오일성 화합물(122)로 전환시켰다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 3.24-3.15 m (2H), 2.04 s (CH₃CO), 2.04-1.72 m (2 x CH₂), 1.40 s (t-Bu), 1.19 s (CH₃), 1.12 s (CH₃), 0.99 - 0.91 m (2 CH₃).

<630>

A 23: 4-삼차부틸-2,2,6,6-테트라에틸-3-옥소피페라진-1-일 아세테이트 (123)

<631>

실시예 A 22와 유사한 방법을 이용하여 4-삼차부틸-2,2,6,6-테트라메틸피페라진-3-온 N-옥사이드(제법의 경우 독일특허출원 199 49 352.9 참조)를 오일상 화합물(123)로 전환시켰다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 3.21 -3.16 m (2H), 2.05 s (CH₃CO), 2.05-1.46 m (4 x CH₂), 1.43 s (t-Bu), 1.00-0.87 m (4 x CH₃).

<633>

A 24: 4-삼차부틸-2,2,6,6-테트라에틸-3-옥소피페라진-1-일 벤조에이트 (124)

<634>

염화 벤조일을 사용하여 실시예 A 23의 과정을 반복하여 무색 결정 형태로 수득되며 융점: 91-93°C의 화합물(124)을 얻었다.

<635>

C₂₃H₃₆N₂O₃ 에 대한 이론치: 71.10% C, 9.34% H, 7.21% N

<636>

실측치: 71.12% C, 9.42% H, 7.18% N

<637>

A 25: 4-삼차부틸-2,2,6,6-테트라에틸-3-옥소피페라진-1-일 2,2-디메틸프로피오네이트 (125)

<638>

염화 피발로일을 사용하여 실시예 A 23의 과정을 반복하여 무색 결정 형태로 수득되며 융점: 58-60°C의 화합물(125)을 얻었다.

<639>

C₂₁H₄₀N₂O₃ 에 대한 이론치: 68.44% C, 10.94% H, 7.60% N

<640>

실측치: 68.29% C, 10.43% H, 7.49% N

<641>

A 26: 2,2,6,6-테트라메틸-4-(2,2,2-트리플루오로아세톡시)-피페리딘-1-일 트리플루오로아세테이트 (126)

<642>

무수 트리플루오로아세트산을 사용하여 실시예 A 6의 과정을 반복하여 무색 결정 형태로 수득되는 화합물(126)을 얻었다.

<643>

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.34 - 5.24 m (1H), 2.31-1.87 m (4H), 1.33 s (2 x CH₃), 1.19 s (2 x CH₃).

<644>

A 27: 1-트리플루오로아세톡시-4-삼차부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸피페라진-3-온 (127)

<645>

무수 트리플루오로아세트산을 사용하여 실시예 A 22의 과정을 반복하여 무색 오일로 수득되는 화합물(127)을 얻었다.

<646>

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 3.27 - 3.14 m (2H), 2.20 -0.95 m (16H), 1.46 s (t-Bu).

<647>

A 28: 4-(N-아세틸-N-2,2-디메틸프로피오닐아미노)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일2,2-디메틸프로피오네이트 (128)

<648>

<649> 170 ml의 THF에 21 g(0.098몰)의 1-아세틸아미노테트라메틸피페리딘 1-옥사이드 (플루카 제조)가 용해된 용액을, 실온 및 3 바아에서, 수소가 더 이상 흡수되지 않을 때 까지 0.5 g의 백금 촉매(탄소상 5%)상에서 수소화시켰다. 촉매를 여과제거하고 여액을 회전 증발기상에서 증발시켰다. 무색 결정의 잔류물을 100 ml의 피리딘에 용해시키고 13.7 ml(0.11몰)의 염화 피발로일과 혼합시켰다. 실온에서 1시간 동안 교반시킨 후, 그 혼합물을 250 ml의 얼음물에 붓고, 형성된 석출물을 흡입 여과제거하고 아세토니트릴로부터 재결정화시켰다. 이에 의해 무색 결정 형태로 수득되며 융점 169-173℃의 표제 화합물(128)을 4.6g 얻었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 4.04-3.96 m (1H), 2.32-2.24 m (2H), 2.16 s (COCH₃), 1.65-1.60 (m, 2H), 1.28 s (t-Bu), 1.27 s (t-Bu), 1.25 s (2xCH₃), 1.20 s (2xCH₃).

<650>

<651> A 29: 4-아세틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일 2,2-디메틸프로피오네이트 (129)

<652> 실시예 28로부터 화합물(128)을 분리한 후 수성 여액을 100 ml의 디클로로메탄으로 3회 추출하였다. 추출물을 20 ml의 물을 사용하여 8회 세척하고 회전 증발기상에서 증발시켰다. 그 잔류물을 20 ml의 디클로로메탄에 용해시키고 10 ml의 10% NaOH로 세척한 다음 다시 증발시켰다. 잔류물을 톨루엔/헥산으로부터 재결정화시켜 융점 128-135℃의 표제 화합물(129)을 4.68 g 얻었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.92 bs (NH), 4.29-4.18 m (1H), 1.96 s (COCH₃), 1.89-1.83 m (2H), 1.67-1.59 (m, 2 H), 1.28 s (t-Bu), 1.27 s (2xCH₃), 1.06 s (2xCH₃).

<653>

<654> A 30: 4-아세틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일 아세테이트 (130)

<655> 150 ml의 무수 아세트산에 21.4 g(0.1몰)의 4-아세틸아미노테트라메틸피페리딘 1-옥사이드(플루카 제조)가 용해된 용액을, 실온 및 3 바아에서, 수소가 더 이상 흡수되지 않을 때 까지 0.5 g의 백금 촉매(탄소상 5%)상에서 수소화시켰다. 촉매를 여과제거하고 그 여액을 회전 증발기상에서 증발시켰다. 잔류물을 아세토니트릴로부터 재결정화시켜 무색 결정으로서 융점 129-132℃의 표제 화합물(130)을 8.85 g 얻었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.66 bs (NH), 4.29-4.16 m (1H), 2.10 s (COCH₃), 1.96 s (COCH₃), 1.89-1.84 m (2H), 1.62-1.54 (m, 2H), 1.25 s (2xCH₃), 1.08 s (2xCH₃).

<656>

<657> A 31: 비스[1-(2,2-디메틸프로피오닐옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일]-데칸디오에이트 (131)

<658> 15.3 g(0.03몰)의 비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-옥시피페리딘-4-일)세바케이트 (*Polym. Degrad. Stab. (1982), 4(1), 1-16*)에 기재된 바와 같이 제조)을 실시예 A 28과 유사한 방법에 의해 융점 93-97℃의 표제 화합물(131) 16.8 g으로 전환시켰다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.12-5.03 m (2H), 2.29-1.92 m (4H), 1.91-1.57 (14H), 1.32-1.23 (36H), 1.08 s (12H).

<659>

<660> A 32: 4-(N-아세틸-N-n-부틸아미노)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일 2,2-디메틸프로피오네이트 (132)

<661> 26.95 g(0.1몰)의 4-(N-아세틸-N-n-부틸아미노)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥사이드 (WO 00/03965호에 기재된 바와 같이 제조)를, 실시예 A 28과 유사한 방법에 의해, 무색 결정으로 수득되며 융점: 81-94℃인 표제 화합물(132) 26g으로 전환시켰다.

<662> C₂₀H₃₈N₂O₃ 에 대한 이론치: 67.75% C, 10.80% H, 7.90% N

<663> 실측치: 67.74% C, 10.78% H, 7.87% N

<664> A 33: 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소피페리딘-1-일 아세테이트 (133)

<665> 10.95 g(0.052몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소피페리딘 1-옥사이드 (DE-A 19909767호에 기재된 바와 같이 제조)를 실시예 A 30과 유사한 방법에 의해 무색 오일로 수득되는 표제 화합물(133)로 전환시켰다. 수율: 11.9 g.

- <666> C₁₄H₂₅N₃O₃ 에 대한 이론치: 65.85% C, 9.87% H, 5.49% N
- <667> 실측치: 65.71% C, 9.64% H, 5.39% N
- <668> A 34: 2,2,6,6-테트라메틸-4-옥소피페리딘-1-일 아세테이트 (134)
- <669> *J.Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 9, 2243 (1991)*에 기재된 방법에 의해 표제 화합물을 제조하였다.
- <670> A 35: 4-삼차부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸-3-옥소피페라진-1-일 페닐카르바메이트(135)
- <671> 실시예 A 10과 유사한 방법을 이용하여 4-삼차부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸피페라진-3-온N-옥사이드(제법의 경우 독일특허출원 199 49 352.9 참조)를 상응하는 히드록실아민으로 환원시키고 또 페닐 이소시아네이트를 사용하여, 실시예 A 18과 유사한 방법에 의해, 무색 결정 형태로 수득되며 융점 160-163℃인 화합물(115)로 전환시켰다.
- <672> C₂₁H₃₃N₃O₃ 에 대한 이론치: 67.17% C, 8.86% H, 11.19% N
- <673> 실측치: 67.21% C, 8.84% H, 11.06% N
- <674> A 36: 4-삼차부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸-3-옥소피페라진-1-일 디페닐아세테이트 (136)
- <675> 실시예 A 10과 유사한 방법을 이용하여 4-삼차부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸피페라진-3-온N-옥사이드(제법의 경우 독일특허출원 199 49 352.9 참조)를 상응하는 히드록실아민으로 환원시키고 또 디페닐아세틸 클로라이드를 사용하여 실시예 A 25와 유사한 방법에 의해 무색 결정 형태로 수득되며 융점 160-163℃인 화합물(136)로 전환시켰다.
- ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.38-7.26 m (10H), 5.0 s (1H), 3.22-3.00 m (2H), 1.93-1.61 m (4H), 1.40 s (9H), 1.12 s (3H), 0.98 s (3H), 0.97-0.81 m (6H).**
- <676>
- <677> A 37: 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘-1-일 아세테이트 (137)
- <678> 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘 1-옥사이드(제법의 경우 미국특허 4,131,599호 참조)를 실시예 A 30과 유사한 방법에 의해 무색 오일 형태로 수득되는 화합물(137)로 전환시켰다.
- ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 2.05 s (3H), 2.0-0.79 m (24H).**
- <679>
- <680> A 38: 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘-1-일 스테아레이트 (138)
- <681> 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘 1-옥사이드(제법의 경우 미국특허 4,131,599호 참조)를, 염화 스테아로일을 사용하여 실시예 A 30과 유사한 방법에 의해 무색 오일 형태로 수득되는 화합물(138)로 전환시켰다.
- ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 2.29 t (2H), 1.81-0.78 m (57H).**
- <682>
- <683> A 39: 3,3,8,8,10,10-헥사메틸-1,5-디옥사-9-아자스피로[5.5]운데크-9-일 아세테이트 (139)
- <684> 3,3,8,8,10,10-헥사메틸-1,5-디옥사-9-아자스피로[5.5]운데크-9-옥사이드(제법의 경우 EP-A-574 666호 참조)를 실시예 A 30과 유사한 방법에 의해 무색 결정 형태로 수득되며 융점: 109-111℃인 화합물(139)로 전환시켰다.
- ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 3.48 bs (4H), 2.26 d (2H), 2.1 s (3H), 1.8 d (2H), 1.29 s (6H), 1.09 s (6H), 0.97 s (6H).**
- <685>
- <686> A 40: 7,9-디에틸-6,7,9-트리메틸-1,4-디옥사-8-아자스피로[4.5]데크-8-일 아세테이트(140)
- <687> 7,9-디에틸-6,7,9-트리메틸-1,4-디옥사-8-아자스피로[4.5]데칸 8-옥사이드(제법의 경우, 미국특허 4,105,626호 참조)를 실시예 A 30과 유사한 방법에 의해 무색 오일로 수득되는 화합물(140)로 전환시켰다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 4.09-3.76 m (4H), 2.25-0.79 m (22H), 2.04 s (3H).

<688>

A 41: 8-아세톡시-7,9-디에틸-6,7,9-트리메틸-1,4-디옥사-8-아자스피로[4.5]데크-2-일메틸 아세테이트 (141)

<689>

10.25 g(0.035몰)의 7,9-디에틸-6,7,9-트리메틸-1,4-디옥사-8-아자스피로[4.5]데크-2-일)메탄올 8-옥사이드(제법의 경우, 미국특허 4,105,626호 참조)의 용액을 40 ml의 물에 20g의 아스코르브산 나트륨이 용해된 용액과 함께 질소하에서 4시간 동안 교반하였다. 무색의 유기 상을 분리하고 회전 증발기상에서 증발시켰다. 이렇게하여 수득한 히드록실아민 유도체를 무수 아세트산을 사용하여 실시예 A 1과 유사한 방법에 의해 무색 오일 형태로 수득되는 화합물(141)로 전환시켰다.

<690>

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 4.39-3.21 m (5H), 2.16-0.83 m (28H).

<691>

A 42: 8,10-디에틸-3,3,7,8,10-펜타메틸-1,5-디옥사-9-아자스피로[5.5]데크-9-일 아세테이트 (142)

<692>

8,10-디에틸-3,3,7,8,10-펜타메틸-1,5-디옥사-9-아자스피로[5.5]데크 9-옥사이드(제법의 경우, 미국특허 4,105,626호 참조)를 실시예 A 30과 유사한 방법에 의해 무색 오일 형태로 수득되는 화합물(142)로 전환시켰다.

<693>

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 3.74-2.58 m (4H), 2.04 s (3H), 1.96-0.68 m (28H).

<694>

A 43: 3-아세톡시메틸-3,8,10-트리에틸-7,8,10-트리메틸-1,5-디옥사-9-아자스피로[5.5]운데크-9-일아세테이트 (143)

<695>

3,8,10-트리에틸-7,8,10-트리메틸-1,5-디옥사-9-아자스피로[5.5]운데크-3-일메탄올(제법의 경우, 미국특허 4,105,626호 참조)를 실시예 A 30과 유사한 방법에 의해 무색 오일 형태로 수득되는 화합물(143)로 전환시켰다.

<696>

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 4.37-2.58 m (6H), 2.04 s (3H), 2.08-0.81 m (30H).

<697>

A 44: 9-아세톡시-3,8,10-트리에틸-7,8,10-트리메틸-1,5-디옥사-9-아자스피로[5.5]운데크-3-일메틸스테아레이트(144)

<698>

12 g(0.037몰)의 3,8,10-트리에틸-7,8,10-트리메틸-1,5-디옥사-9-아자스피로 [5.5]운데크-3-일메탄올(제법의 경우, 미국특허 4,105,626호 참조)을 40 ml의 피리딘에 용해시키고 11.7 g(0.039몰)의 염화 스테아로일과 혼합시켰다. 실온에서 18시간 동안 교반시킨 후, 반응 혼합물을 200 ml의 물을 사용하여 희석시키고 2 x 50 ml의 메틸-삼차부틸에테르로 추출하였다. 용매를 증류제거한 후, 생성한 스테아로일 니트록사이드를 실시예 A 30과 유사한 방법에 의해 무색 오일 형태로 수득되는 화합물(144)로 전환시켰다.

<699>

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 4.39-2.58 m (6H), 2.32 t (2H), 2.04 s (3H), 1.91-0.80 m (62 H).

<700>

A 45: 1-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 스테아레이트 (145)

<701>

2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 스테아레이트 1-옥사이드(제법의 경우 WO 99/67298호 참조)를 실시예 A 30과 유사한 방법에 의해 무색 결정 형태로 수득되며 용점: 63-70°C의 화합물(145)로 전환시켰다.

<702>

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.12-5.03 m (1H), 2.29-2.22 t (2H), 2.06 s (3H), 1.93-0.84 m (49H).

<703>

A 46: 1-아세톡시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘-4-일 스테아레이트 (146)

<704>

2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘-4-일 스테아레이트 1-옥사이드(제법의 경우, DE-A-199 49 352.9호 참조)를 실시예 A 30과 유사한 방법에 의해 무색 오일 형태로 수득되는 화합물(146)으로 전환시켰다.

<705>

C₃₂H₆₁NO₄ 에 대한 이론치: 73.37% C, 11.74% H, 2.67% N

<706>

실측치: 73.39% C, 11.58% H, 2.58% N

<707>

- <708> A 47: 비스(1-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)테칸디오에이트 (147)
- <709> 테칸디오에이트의 (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 1-옥사이드)디에스테르 (제법의 경우 WO 99/05 108호 참조)를 실시예 A 30과 유사한 방법에 의해 무색 결정 형태로 수득되며 용점: 81-94℃인 화합물(147)로 전환시켰다.
- <710> C₃₂H₅₆N₂O₈ 에 대한 이론치: 64.40% C, 9.46% H, 4.69% N
- <711> 실측치: 64.18% C, 9.44% H, 4.61% N
- <712> A 48: 비스(1-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)테레프탈레이트 (148)
- <713> 테레프탈산의 (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 1-옥사이드)디에스테르(제법의 경우 Z.Naturforsch., B: Chem. Sci. 55(7), 567-575 (2000) 참조) 를 실시예 A 30과 유사한 방법에 의해 무색 결정 형태로 수득되며 용점: 206-212℃인 화합물(148)로 전환시켰다.
- <714> C₃₀H₄₄N₂O₈ 에 대한 이론치: 64.27% C, 7.91% H, 5.00% N
- <715> 실측치: 63.79% C, 7.93% H, 4.87% N
- <716> A 49:
4-{{4,6-비스-(1-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노[1,3,5]트리아진-2-일}부틸아미노}-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일 아세테이트 (149)
- <717> 95 ml의 디클로로메탄에 12.85 g(0.018몰)의 N,N',N"-트리부틸-N,N',N"-트리스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)[1,3,5]트리아진-2,4,6-트리아민(제법의 경우, EP-A-107,615호 참조)이 용해된 용액에, 18.5 ml의 과아세트산(아세트산중 40%)을 적가하였다. 이 용액을 20시간 동안 교반하고, 물 및 10% NaHCO₃ 용액으로 세척한 다음 증발시켰다. 그 잔류물에 25 ml의 테트라히드로푸란, 7.2 ml의 무수 아세트산 및 2.8 g의 백금 촉매(탄소상 5%)을 부가하고 그 혼합물을 4바의 수소압력에서 포화될 때 까지 수소화시켰다. 촉매를 여과제거하고 그 여액을 회전 증발기상에서 증발시켰다. 그 잔류물을 30 ml의 아세토니트릴에서 슬러리화하고, 여과 및 건조시켰다. 그 에 의해 무색 분말이며 용점: 232-244℃인 화합물(149) 10.3 g을 얻었다.
- ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.37-5.29 m (3H), 3.32-3.29 m (6H), 2.08 s (9H), 1.96-1.87 t (6H), 1.61-1.49 m (18H), 1.28 s (18 H), 1.11 s (18H), 0.92-0.87 t (9H).**
- <718>
- <719> A 50:
- <720> a) 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진
- <721> b) 4-{6-[1-(2,2-디메틸프로피오닐옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일아미노]헥실아미노}-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일 2,2-디메틸프로피오네이트
- <722> c) 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일 2,2-디메틸프로피오네이트
- <723> d) 디부틸아민의 중합체(150)
- <724> 25 g의 CHIMASSORB^R 2020 (제조사: 시바 에스씨)를 염화 피발로일을 사용하여 실시예 A 49와 유사한 방법에 의해 무색 분말로 수득되며 용점: 140-160℃인 중합체(150) 19g으로 전환시켰다.
- ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.06-4.25 m, 3.1-2.9 m, 1.95-0.58 m**
- <725>
- <726> A 51:
- <727> a) 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진
- <728> b) 4-[6-(1-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일아미노)헥실아미노]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일아

세테이트

- <729> c) 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일 아세테이트
- <730> d) 디부틸아민의 중합체(151)
- <731> 25 g의 CHIMASSORB^R 2020 (제조사: 시바 에스씨)를 무수 아세트산을 사용하여 실시예 A 49와 유사한 방법에 의해 무색 분말로 수득되며 융점: 154-164°C인 중합체(151) 25.3 g으로 전환시켰다.
- <732> 원소분석: 64.48% C, 9.81% H, 15.19% N
- <733> A 52:
- <734> a) 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘-1,4-디올
- <735> b) 테레프탈산의 중합체(152)
- <736> 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘 N-옥사이드 (제법의 경우, 독일특허출원 199 49 352.9 참조)를 실시예 A 10과 유사한 방법을 이용하여 상응하는 히드록실아민으로 수소화시켰다. 10.7 g(0.05 몰)의 상기 히드록실아민을 100 ml의 피리딘에 용해시키고 10.15 g(0.05 몰)의 테레프탈산 디클로라이드를 상기 용액에 서서히 적가하였다. 이 혼합물을 질소하 30°C에서 20시간 동안 교반하였다. 1.9 ml의 무수 아세트산을 부가하고 1시간 후 상기 혼합물을 500 ml의 물로 희석시켰다. 형성된 석출물을 흡입에 의해 여과제거하고 물로 세척하고 건조시켰다. 그에 의해 무색 분말 형태로 수득되며 융점: 190-210°C인 중합체(152) 17.8 g을 얻었다.
- <737> 원소분석: 65.17% C, 7.71% H, 3.45% N
- <738> A 53:
- <739> a) 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘-1,4-디올
- <740> b) 이소프탈산의 중합체(153)
- <741> 실시예 A 52와 유사한 방법을 이용하여, 11.8 g(0.055몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-1,4-디히드록시피페리딘 및 11.15 g(0.055몰)의 이소프탈 디클로라이드를 무색 분말 형태로 수득되며 융점: 206-215°C인 중합체(153) 19.55g으로 전환시켰다.
- <742> **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.73 bs, 8.72 bs, 5.65-5.17 m, 2.59-0.64 m.**
- <743> A 54:
- <744> a) 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘-1,4-디올
- <745> b) 이소프탈산
- <746> c) 테레프탈산의 중합체(154)
- <747> 실시예 A 49와 유사한 방법을 이용하여, 11.8 g(0.055몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-1,4-디히드록시피페리딘, 5.57 g(0.0275몰)의 이염화 테레프탈 및 5.57 g(0.0275몰)의 이염화 이소프탈을, 무색 분말 형태로 수득되며 융점: 212-218°C인 중합체(154) 16.85g으로 전환시켰다.
- <748> **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.74 bs, 8.28 bs, 8.16 bs, 7.62 bs, 5.64-5.05 m, 2.68-0.74 m.**
- <749> A 55:
- <750> a) 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘-1,4-디올
- <751> b) 아디프산의 중합체(155)
- <752> 실시예 A 49와 유사한 방법을 이용하여, 11.8 g(0.055몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-1,4-디히드록시피페리딘

및 10.08 g(0.055몰)의 이염화 아디포일을, 무색의 점성 오일로서 수득되는 중합체(155) 16.1g으로 전환시켰다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.29-4.80 m, 4.28-3.91 m, 2.55-0.77 m.

<753>

A 56:

<754>

a) 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘-1,4-디올

<755>

b) 아디프산

<756>

c) 테레프탈산의 중합체(156)

<757>

실시예 A 49와 유사한 방법을 이용하여, 11.8 g(0.055몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-1,4-디히드록시피페리딘, 5.57 g(0.0275몰)의 이염화 테레프탈 및 5.03 g(0.0275몰)의 이염화 아디포일을, 무색의 무정형 고체로 수득되며 융점: 112-120°C인 중합체(156) 15.1g으로 전환시켰다.

<758>

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.13 m, 5.66-4.88 m, 2.37-0.77 m.

<759>

A 57: 4-아세톡시이미노-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸피페리딘-1-일 아세테이트 (157)

<760>

40 ml의 메탄올중의 39.5 g(0.2몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소피페리딘(제법의 경우 미국특허 4,131,599호 참조)를 14.55 g의 50% 히드록실아민 수용액과 함께 50°C에서 4시간 동안 가열시켰다. 그 혼합물을 회전 증발기상에서 증발시키고 그 잔류물을 100 ml의 톨루엔에 용해시킨 다음 50 ml의 물로 3회 세척하고, 0.2 g의 4-디메틸아미노-피리딘 및 20.8 ml(0.22몰)의 무수 아세트산을 부가하고 그 혼합물을 30°C에서 2시간 동안 교반하였다. 이어 NaHCO₃ 수용액으로 세척하고 황산 마그네슘상에서 건조 증발시켰다. 이렇게하여 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-아세톡시이미노피페리딘 34.95 g을 얻었다.

<761>

상기 화합물 25.45 g(0.1몰)을 100 ml의 아세트산 에틸에 용해시키고 이것을 29.9 ml의 40% 과아세트산(아세트산중 40%)에 적가하였다. 실온에서 21시간 동안 교반한 후, 그 혼합물을 물 및 NaHCO₃ 수용액으로 세척하고 황산마그네슘상에서 건조시키고 증발시켰다. 이렇게하여 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-아세톡시이미노피페리딘-1-옥사이드 25.7g을 수득하며, 이것은 실시예 30과 유사한 방법으로 무색 오일형태의 화합물(157)로 전환된다.

<762>

C₁₆H₂₈N₂O₄ 에 대한 CI-MS: 식측치 MH⁺: 313

<763>

A 58: 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일 스테아레이트 (158)

<764>

2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 아세테이트 1-옥사이드(제법의 경우, DE-A-4,219,459호 참조)를 실시예 A 10 과 유사한 방법을 이용하여 히드록실아민 유도체로 환원시켰다. 염화 스테아릴을 사용하여 실시예 A 1과 유사한 방법으로 아실화하여 무색 결정 형태로 수득되며 융점: 55-58°C인 표제 화합물을 얻었다.

<765>

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 5.11-5.04 m (1H), 2.37-2.32 t (2H), 2.03 s (Me), 1.94-0.86 m (49H).

<766>

A 59: 2,2,6,6-테트라메틸-1-스테아로일옥시피페리딘-4-일 스테아레이트 (159)

<767>

2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 스테아레이트 1-옥사이드 (제법의 경우, WO 99/67298호)를 실시예 A 30과 유사한 방법에 의해 무색 결정 형태로 수득되며 융점: 62-65°C의 화합물(159)로 전환시켰다.

<768>

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 5.09-5.05 m (1H), 2.36-2.32 t (2H), 2.28-2.24 t (2H), 1.92-0.86 m (82H).

<769>

A 60: 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일 3-페닐아크릴레이트 (160)

<770>

2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 아세테이트 1-옥사이드(제법의 경우, DE-A-4,219,459호 참조)를 실시예 A 10

<771>

과 유사한 방법을 이용하여 히드록실아민 유도체로 환원시켰다. 염화 신나모일을 사용하여 실시예 A 1과 유사한 방법으로 아실화하여 무색 결정 형태로 수득되며 용점: 130-132°C인 표제 화합물을 얻었다.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.79-7.74 d (1H), 7.58-7.55 m (2H), 7.44-7.40 m (3H), 6.51-6.46 d (1H), 5.17-5.07 m (1H), 2.03 s (Me), 1.98-1.77 m (4H), 1.31 s (2xMe), 1.5 s (2xMe).

<772> A 61: 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일 아다만탄-1-카르복실레이트 (161)

<774> 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 아세테이트 1-옥사이드(제법의 경우, DE-A-4,219,459호 참조)를 실시예 A 10과 유사한 방법을 이용하여 히드록실아민 유도체로 환원시켰다. 아다만탄-1-염화 카르복시산을 사용하여 실시예 A 1과 유사한 방법으로 아실화하여 무색 결정 형태로 수득되며 용점: 132-134°C인 표제 화합물(161)을 얻었다.

<775> ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 5.13-5.02 m (1H), 2.35-1.70 m (19H), 2.03 s(Me), 1.26 s(2xMe), 1.06 s(2xMe)

<776> A 62: 1-아세톡시-2,2-디에틸-6,6-디메틸피페리딘-4-일 스테아레이트 (162)

<777> 실시예 A 1과 유사한 방법을 이용하여 2,2-디에틸-6,6-디메틸-4-히드록시피페리딘 N-옥사이드(제법의 경우 독일 특허출원 199 49 352.9 참조)을 염화 스테아로일에 의해 에스테르화시키고 또 실시예 A 10과 유사한 방법을 이용하여 수소화시켜 상응하는 히드록실아민을 얻었다. 상기 조 히드록실아민을 실시예 A 1과 유사한 방법을 이용하여 아세틸화시켜 무색 결정 형태로 수득되며 용점: 41-44°C인 표제 화합물을 얻었다.

<778> ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 5.10-5.02 m (1H), 2.30-2.25 t (2H), 2.06 s (Me), 1.98-0.86 m (53H).

<779> A 63: 9,10-디노닐-옥타데칸디온산 비스(1-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일) 에스테르 (163)

<780> 114 g(0.2몰)의 9,10-디노닐-옥타데칸디온산, 44 ml(0.4 몰)의 염화 티오닐 및 0.1 ml DMF로 구성된 혼합물을 65°C로 서서히 가열시키고 상기 온도에서 가스 발생이 감소될 때 까지(3-4 시간) 교반하였다. 300 ml의 톨루엔을 부가하였다. 100 ml의 톨루엔 및 과량의 염화 티오닐을 100 밀리바아의 감압하에서 제거하였다. 0.2 몰의 9,10-디노닐-옥타데칸디오일 디클로라이드를 함유하는 292.1 g의 갈색 용액을 얻었다.

<781> 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-1-옥사이드를 염기 피리딘 존재하에서 상기 산 염화물을 사용하여 디에스테르로 전환시켰다. 이 디에스테르를 실시예 A 10의 방법에 따라 수화시켜 히드록실아민으로 전환시켰다. 조 히드록실아민을 아세틸화에 의해 황색 오일 액체로서 분리되는 표제 화합물로 전환시켰다.

<782> ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 5.12-5.04 m (2H), 2.28-2.25 t(4H), 2.1 s (6H), 2.04-0.83 m (96H)

<783> A 64: 9,10-디노닐-옥타데칸디온산 비스(1-아세톡시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일)에스테르 (164)

<784> 2,6-디에틸-4-히드록시-2,3,6-트리메틸피페리딘 N-옥사이드로부터 실시예 A 63과 유사한 방법으로 황색 오일상 액체로 분리되는 표제 화합물을 수득하였다.

<785> ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 5.32-4.91 m (2H), 2.32-0.83 m (118H)

<786> 상기 화합물의 구조식은 다음 표 1에 나타낸 바와 같다.

<787>

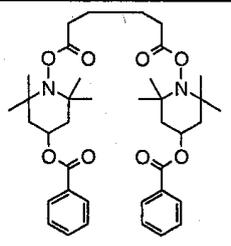
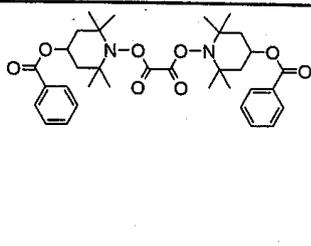
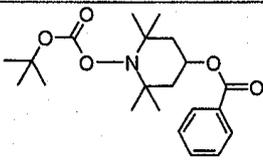
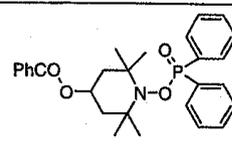
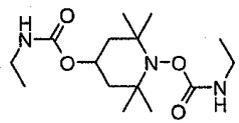
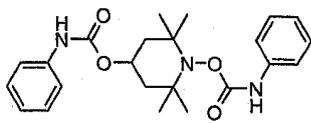
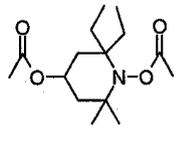
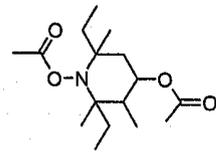
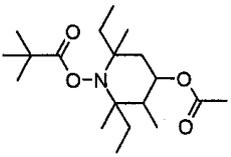
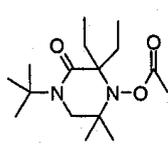
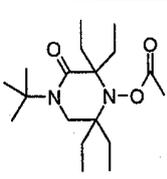
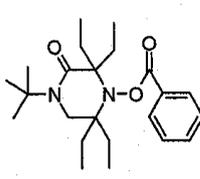
표 1

실시예 번호 화합물 번호	구조식	실시예 번호 화합물 번호	구조식
A 1 101		A 2 102	
A 3 103		A 4 104	
A 5 105		A 6 106	
A 7 107		A 8 108	
A 9 109		A 10 110	
A 11 111		A 12 112	

<788>

<789>

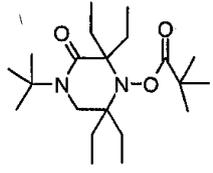
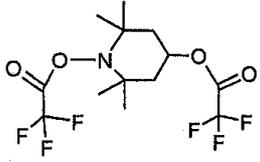
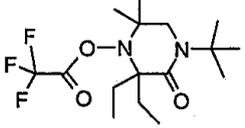
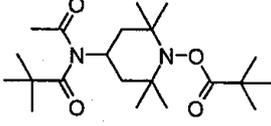
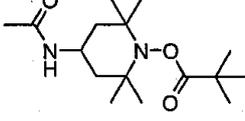
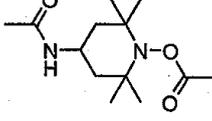
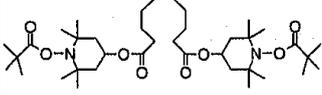
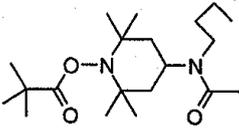
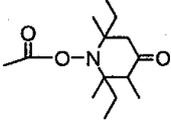
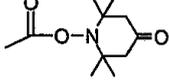
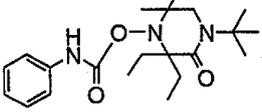
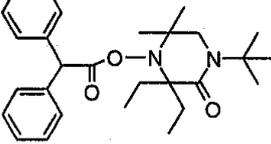
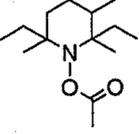
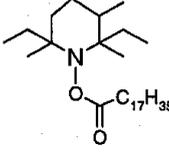
표 1(계속)

<p>A 13 113</p>		<p>A 14 114</p>	
<p>A 15 115</p>		<p>A 16 116</p>	
<p>A 17 117</p>		<p>A 18 118</p>	
<p>A 19 119</p>		<p>A 20 120</p>	
<p>A 21 121</p>		<p>A 22 122</p>	
<p>A 23 123</p>		<p>A 24 124</p>	

<790>

<791>

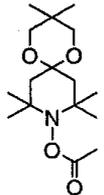
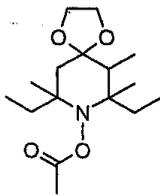
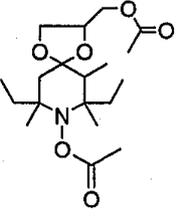
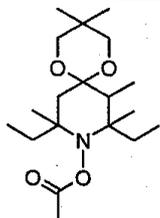
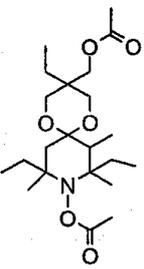
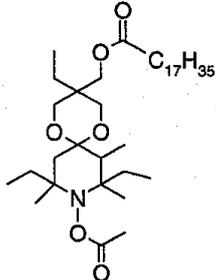
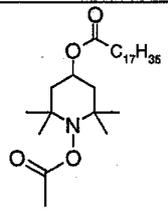
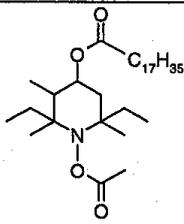
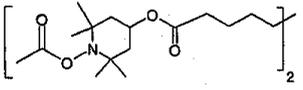
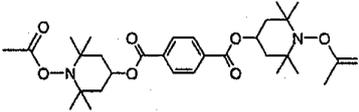
표 1(계속)

<p>A 25 125</p>		<p>A 26 126</p>	
<p>A 27 127</p>		<p>A 28 128</p>	
<p>A 29 129</p>		<p>A 30 130</p>	
<p>A 31 131</p>		<p>A 32 132</p>	
<p>A 33 133</p>		<p>A 34 134</p>	
<p>A 35 135</p>		<p>A 36 136</p>	
<p>A 37 137</p>		<p>A 38 138</p>	

<792>

<793>

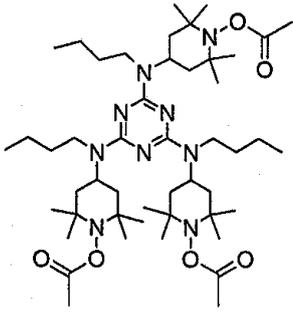
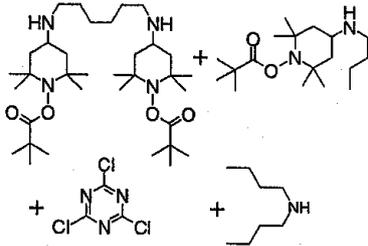
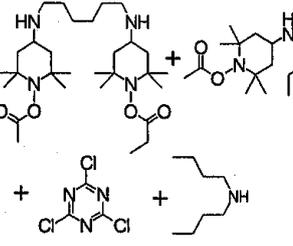
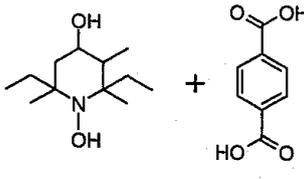
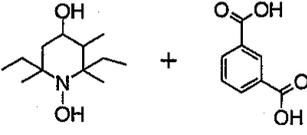
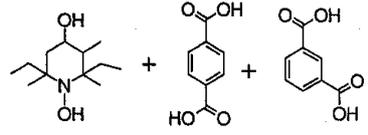
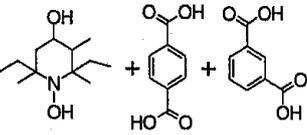
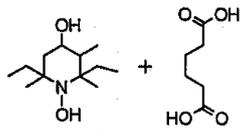
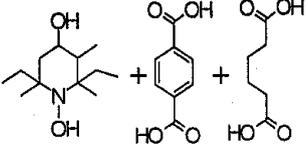
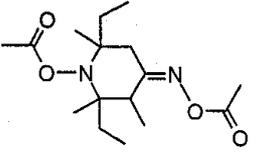
표 1(계속)

<p>A 39 139</p>		<p>A 40 140</p>	
<p>A 41 141</p>		<p>A 42 142</p>	
<p>A 43 143</p>		<p>A 44 144</p>	
<p>A 45 145</p>		<p>A 46 146</p>	
<p>A 47 147</p>		<p>A 48 148</p>	

<794>

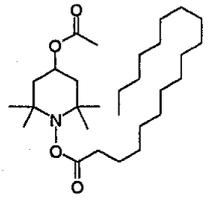
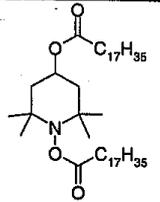
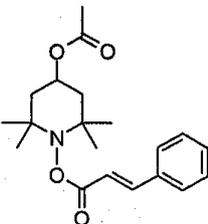
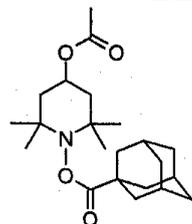
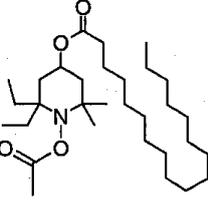
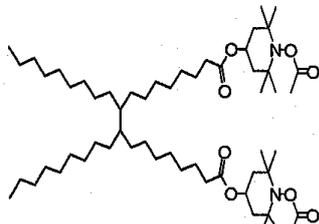
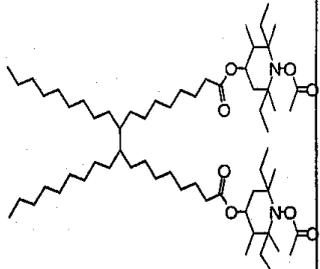
<795>

표 1(계속)

<p>A 49 149</p>		<p>A 50 150</p>	 <p>의 중합체</p>
<p>A 50 150</p>	 <p>의 중합체</p>	<p>A 51 151</p>	 <p>의 중합체</p>
<p>A 52 152</p>	 <p>의 중합체</p>	<p>A 53 153</p>	 <p>의 중합체</p>
<p>A 54 154</p>	 <p>의 중합체</p>	<p>A 55 155</p>	 <p>의 중합체</p>
<p>A 56 156</p>	 <p>의 중합체</p>	<p>A 57 157</p>	

<796>

<797> 표 1(계속)

<p>A 58 158</p>		<p>A 59 1159</p>	
<p>A 60 160</p>		<p>A 61 161</p>	
<p>A 62 162</p>		<p>A 63 163</p>	
<p>A 64 164</p>			

<798>

<799> 용도 실시예

<800> b) 표 1의 선택된 화합물을 사용한 중합반응 실시예

<801> 재료 및 방법:

- <802> · 모든 용매 및 단량체는 사용하기 바로 전에 Vigreux 칼럼을 통하여 아르곤하 또는 감압하에서 증류시킨다.
- <803> · 모든 반응 혼합물은 중합반응 전에 냉동/해동 수법을 이용하여 아르곤으로 세정하는 것에 의해 산소를 없앤 다음 아르곤 가스하에서 유지시킨다.
- <804> · 반응물은 중합반응 개시전에 투명한 균일 용액형태이다.
- <805> · 단량체 전환은 80℃ 및 0.27 밀리바아에서 미반응 단량체를 20시간 동안 증발시킨 후의 중량 및 사용된 개시제가 제거된 후의 잔류물의 중량을 측정하는 것에 의해 결정한다.
- <806> · 중합체는 GPC(겔 투과 크로마토그래피) 및/또는 MALDIMS(매트릭스 보조 레이저 흡착 이온화 질량 스펙트럼)에 의해 특징화한다.
- <807> · GPC: 플릭스 인스트루먼트사(스위스 베른에 소재하는 Eratech AG로 대표됨)로부터 구입한 2개 피스톤 생성 모델 펌프 RHEOS 4000를 이용하였다. 펌프 배출량은 1 ml/분이다. 영국 스로서에 소재하는 폴리머 인스트루먼트사로부터 구입한 일릴로 연결된 2개의 Plgel 5 μm 혼합된-C 칼럼상, THF중 40℃에서 크로마토그래피를 실시한다. 이들 칼럼은 200 내지 2 000 000 범위의 M_n값을 갖는 폴리스티렌을 사용하여 구경을 측정한다. 분획은 데르

카텍 아게사로부터 구입한 RI 검출기 ERC-7515A를 이용하여 30℃에서 측정한다.

- <808> · MALDI-MS: 미국 레노에 소재하는 리니어 사이언티픽 인코포레이티드사로부터 구입한 선형 TOF (경과시간) MALDI-MS LDI-1700상에서 측정하였다. 사용된 매트릭스는 2,5-디히드록시벤조산이고 레이저 파장은 33 nm 이다.
- <809> B 1: 145℃에서 화합물(101)을 사용한 n-부틸 아크릴레이트의 중합반응
- <810> 화합물(101) 319 mg(1.17밀리몰) 및 n-부틸 아크릴레이트 10g(78밀리몰)을 온도계, 응축기 및 자기 교반기를 구비한 50 ml 삼가지 원형바닥 플라스크에 넣고 그 혼합물로부터 탈기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 145℃까지 가열하였다. 145℃에서 1시간 동안 교반하여 60℃로 냉각시키고 잔류하는 단량체를 고진공에서 증발시켰다. 4g(40%)의 단량체를 전환시킨 후, 투명한 무색의 점성 액체를 수득하였다. GPC: $M_n = 70\ 000$, $M_w = 182\ 000$, $PD = 2.6$.
- <811> B 2: 120℃에서 화합물(101)을 사용한 n-부틸 아크릴레이트의 중합반응
- <812> 출발 혼합물: 실시예 B 1 참조.
- <813> 투명 용액을 아르곤하에서 120℃로 가열하였다. 그 혼합물을 120℃에서 2시간 동안 교반하여 60℃로 냉각시키고 잔류하는 단량체를 고진공하에서 증발시켰다. 5 g(50%)의 단량체를 전환시킨 후, 투명한 무색 점성 액체를 수득하였다. GPC: $M_n = 91\ 000$, $M_w = 500\ 500$, $PD = 5.5$.
- <814> B 3: 145℃에서 화합물(102)을 사용한 n-부틸 아크릴레이트의 중합반응
- <815> 화합물(102) 391 mg(1.17밀리몰) 및 n-부틸 아크릴레이트 10g(78밀리몰)을 온도계, 응축기 및 자기 교반기를 구비한 50 ml 삼가지 원형바닥 플라스크에 넣고 그 혼합물로부터 탈기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 145℃까지 가열하였다. 145℃에서 2시간 동안 교반하여 60℃로 냉각시키고 잔류하는 단량체를 고진공에서 증발시켰다. 5.9 g(59%)의 단량체를 전환시킨 후, 투명한 무색의 점성 액체를 수득하였다. GPC: $M_n = 184\ 300$, $M_w = 681\ 900$, $PD = 3.7$.
- <816> B 4: 130℃에서 화합물(123)을 사용한 n-부틸 아크릴레이트의 중합반응
- <817> 화합물(123) 382 mg(1.17밀리몰) 및 n-부틸 아크릴레이트 10g(78밀리몰)을 온도계, 응축기 및 자기 교반기를 구비한 50 ml 삼가지 원형바닥 플라스크에 넣고 그 혼합물로부터 탈기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 130℃까지 가열하였다. 130℃에서 5시간 동안 교반하여 60℃로 냉각시키고 잔류하는 단량체를 고진공에서 증발시켰다. 4.0 g(40%)의 단량체를 전환시킨 후, 투명한 무색의 점성 액체를 수득하였다. GPC: $M_n = 41\ 000$, $M_w = 492\ 000$, $PD = 12.0$.
- <818> B 5: 110℃에서 화합물(124)을 사용한 n-부틸 아크릴레이트의 중합반응
- <819> 화합물(124) 455 mg(1.17밀리몰) 및 n-부틸 아크릴레이트 10g(78밀리몰)을 온도계, 응축기 및 자기 교반기를 구비한 50 ml 삼가지 원형바닥 플라스크에 넣고 그 혼합물로부터 탈기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 110℃까지 가열하였다. 110℃에서 2.5시간 동안 교반하여 60℃로 냉각시키고 잔류하는 단량체를 고진공에서 증발시켰다. 4.5 g(40%)의 단량체를 전환시킨 후, 투명한 무색의 점성 액체를 수득하였다. GPC: $M_n = 160\ 000$, $M_w = 560\ 000$, $PD = 3.5$.
- <820> B 6: 100℃에서 화합물(125)을 사용한 n-부틸 아크릴레이트의 중합반응
- <821> 화합물(125) 431 mg(1.17밀리몰) 및 n-부틸 아크릴레이트 10g(78밀리몰)을 온도계, 응축기 및 자기 교반기를 구비한 50 ml 삼가지 원형바닥 플라스크에 넣고 그 혼합물로부터 탈기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 100℃까지 가열하였다. 100℃에서 3시간 동안 교반하여 60℃로 냉각시키고 잔류하는 단량체를 고진공에서 증발시켰다.

8.0 g(80%)의 단량체를 전환시킨 후, 투명한 무색의 점성 액체를 수득하였다. GPC: $M_n = 7\ 500$, $M_w = 157\ 500$, PD = 21.0.

<822> B 7: 145°C에서 화합물(152)을 사용한 n-부틸 아크릴레이트의 중합반응

<823> 출발 혼합물: n-부틸아크릴레이트(벌크)중의 1.5몰% (152).

<824> 투명 용액을 아르곤하에서 145°C로 가열하였다. 즉각적으로 강한 발열반응이 관찰되었다. 68.5%의 단량체가 전환된 후, 투명한 무색의 점성 액체가 수득되었다. GPC: $M_n = 28\ 525$, PD = 3.55.

<825> B 7: 100°C에서 화합물(152)을 사용한 n-부틸 아크릴레이트의 중합반응

<826> 출발 혼합물: n-부틸아크릴레이트(벌크)중의 1.5몰% (152).

<827> 투명 용액을 아르곤하에서 100°C로 가열하였다. 5%의 단량체가 5분내에 전환된 후, 투명한 무색의 점성 액체가 수득되었다. GPC: $M_n = 3550$, PD = 1.5.

<828> B 7: 145°C에서 화합물(139)을 사용한 n-부틸 아크릴레이트의 중합반응

<829> 출발 혼합물: n-부틸아크릴레이트(벌크)중의 1.5몰% (152).

<830> 투명 용액을 아르곤하에서 145°C로 가열하였다. 32%의 단량체가 3시간 내에 전환된 후, 투명한 무색의 점성 액체가 수득되었다. GPC: $M_n = 76\ 830$, PD = 4.7.

<831> C) NOR 화합물을 사용한 폴리프로필렌의 제어 분해

<832> 일반적 과정

<833> 특별히 언급하지 않는 한, 시판중인 폴리프로필렌(Profax^R 6501, 제조사: 몬텔)을 베르너 앤드 플라이더러사로 부터 구입한 2축 스크류 압출기 ZSK 25 위에서 $T_{max} = 270^\circ\text{C}$ (가열대역 1-6)의 온도에서 표 1-13에 제시된 기본적인 안정화제 및 첨가제를 부가하여 4kg/h의 배출량 및 100 rpm으로 압출하고 수조(water bath)에서 과립화하였다. 용융점도(MFR)는 ISO 1133에 따라서 결정하였다. 용융 유동비의 대폭적인 증가는 실질적인 사슬 분해를 뜻한다.

<834> 상술한 가공 조건하에서, NOR 화합물을 부가하면 분해가 상당히 진행된 PP를 생성하며, 이는 출발 중합체(또는 대조 예)와 비교하여 더 높은 MFR값에 반영된다. 알킬화된 히드록실아민과 대조적으로, 본 발명에 따라 사용된 히드록실아미 에스테르는 동일한 사용 농도에서 현저히 많은 중합체 분해(높은 MFR 값)를 나타낸다. 특별히 언급하지 않는 한, 상기 첨가제는 시험 화합물 각기 0.1%의 IRGANOX B 225 및 0.105%의 스테아르산 칼슘으로 구성된다. IRGANOX B 225는 Irgafos^R 및 IGRANOX 1010의 1:1 혼합물이다.

<835>

표 2

실시예	첨가제	MFR (230/2.16)	MFR (190/2.16)
C 1 ^{*)}	0.1% IRGANOX B 225 0.05% 의 스테아르산 칼슘	8.1	3.4
C 2 ^{*)}	0.20% NOR 1	36.5	16.2
C 3 ^{*)}	0.20% NOR 2	31.5	14.1
C 4 ^{*)}	0.20% NOR 3	39.1	17.8
C 5 ^{*)}	0.20% NOR 4	41.1	16.8
C 6 ^{*)}	0.05% NOR 4	25.3	11.6
C 7	0.20% 105	>300	180
C 8	0.05% 105	145	57.3
C 9	0.05% 107	160	66.8
C 10	0.05% 119	>300	360
C 11	0.05% 122	280	125

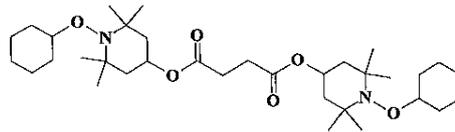
^{*)} 대조; 중합체: 밀도 = 0.79 g/cm³; MFR_{230/2.16} = 6.4 g/10분

<836>

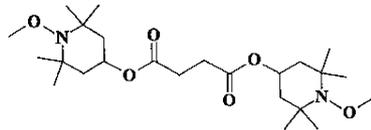
<837>

표 2에 보고된 대조 실험에 사용된 종래기술의 화합물은 다음과 같다:

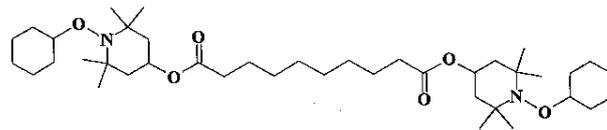
NOR 1:



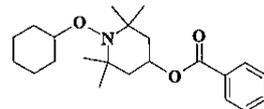
NOR 2



NOR 3



NOR 4



<838>

<839> 표 3

실시예	첨가제	MFR(230/2.16)
C 12 (비교예)	0.1% IRGANOX B 225 0.05% 스테아르산 칼슘	8.2
C 12	0.2% 102	97.4
C 13	0.2% 101	45.7

<840> 중합체: 밀도 = 0.79 g/cm³; MFR_{230/2.16} = 7.1 g/10 분

<841> 표 4

실시예	첨가제	MFR(230/2.16)
C 14 (비교예)	0.1% IRGANOX B 225 0.05% 스테아르산 칼슘	7.9
C 15	0.05% 106	67.1
C 16	0.05% 109	44.9
C 17	0.05% 123	75.0
C 18	0.05% 113	46.0

<842> 중합체: 밀도 = 0.79 g/cm³; MFR_{230/2.16} = 6.8 g/10 분

<843> 표 5

실시예	첨가제	MFR (230/2.16)
C 19 (비교예)	0.1% IRGANOX B 225 0.05% 스테아르산 칼슘	8.2
C 20	0.025% 106	78.8
C 21	0.05% 106	184
C 22	0.025% 120	343
C 23	0.05% 106	>> 300

<844> 중합체 : 밀도 = 0.79 g/cm³; MFR_{230/2.16} = 6.1 g/10 분

<845> 표 6

250°C 에서 NOR-화합물에 의한 폴리프로필렌의 분해

실시예	첨가제	MFR* (230/2.16)
C 24 (비교예)	0.1% IRGANOX B 225 ¹⁾ 0.05% 스테아르산 칼슘	6.2
C 25	0.05% 106 ¹⁾	17.0
C 26	0.05% 129	14.4
C 27	0.05% 128	15.5
C 28	0.05% 132	15.4

<846> 중합체 : 밀도 = 0.79 g/cm³; MFR_{230/2.16} = 6.1 g/10 분

<847> 농축물의 제조

<848> 분해에 이은 농축물의 합성

<849> 압출하는 동안의 과정은 상기 일반적 과정(대역 1 = 35℃, 대역 2 = 130℃, 대역 3 = 170℃, 대역 4 = 170℃, 대역 5 = 170℃, 대역 6 = 165℃; 폴리프로필렌 Profax[®] 6501, 몬텔제조)과 동일하다. 무기 오일(백색 오일)의 부가는 첨가제의 균질화를 향상시키는 일반적인 방법이다.

<850> 표 7

농축물	첨가제
K 1	2.00% 120
K 2	1.00% 무기 오일 2.00% 120
K 3	2.00% 106
K 4	1.00% 무기 오일 2.00% 106

<851>

<852> 중합체 분해

<853> 압출중의 공정은 일반적 과정(가열 대역 1-6, T_{max}: 250℃; 폴리프로필렌 Profax[®] 6501, 몬텔 제조)과 동일하다.

<854> 표 8

실시예	첨가제	MFR (230/2.16)
비교예	0.10% IRGANOX B225 0.05% 스테아르산 칼슘	8.1
C 29	1.25% K 1	39
C 30	1.25% K 2	50
C 31	1.25% K 3	20
C 32	1.25% K 4	21

<855>

<856> 폴리프로필렌의 순차적 분해

<857> 압출하는 동안 공정은 일반적 과정과 동일하다. 제1 압출 공정에서, 중합체를 230℃(가열 대역 1-6, T_{max}: 250℃; 폴리프로필렌 Profax[®] 6501, 몬텔 제조)에서 압출하고 과립화한다. 압출물을 이어 270℃(가열 대역 1-6, T_{max}: 250℃; 폴리프로필렌 Profax[®] 6501, 몬텔 제조)에서 다시 압출한다. 2회의 압출 공정 후 용융 점도를 표 9에 수록한다.

<858> 표 9

실시예	첨가제	MFR (190/2.16) ¹⁾	MFR (190/2.16) ²⁾
비교예	0.10% IRGANOX B225 0.05% 스테아르산 칼슘	1.7	2.7
C 33	0.025% 106	2.4	6.1
C 34	0.025% 120	4.6	27
C 35	0.025% 106 0.025% 120	3.8	31
C 36	0.025% 106 0.025% DTBPH	7.1	15
C 37	0.025% 120 0.025% DTBPH	9.6	52

1) 제1 압출 후; 2) 제2 압출 후; 3) DTBPH: 2,5-비스-삼차부틸퍼옥시-2,5-디메틸헥산

<859>

<860>

폴리프로필렌의 순차 분해

<861>

압출하는 동안 공정은 일반적 과정(가열 대역 1-6, T_{max}: 250°C; 폴리프로필렌 Profax^R 6501, 몬텔 제조)과 동일하다. 히드록실아민 에스테르는 무기 오일중의 혼합물로 추가된다.

<862>

표 10

실시예	첨가제	MFR (190/2.16)
C 38	0.10% IRGANOX B225 0.05% 스테아르산 칼슘 0.25% 무기 오일 0.025% 106	40
C 39	0.10% IRGANOX B225 0.05% 스테아르산 칼슘 0.25% 무기 오일 0.025% 120	76

<863>

<864>

다른 NOR 화합물을 사용한 제어 분해

<865>

압출하는 동안 공정은 일반적 과정(가열 대역 1-6, T_{max}: 250°C; 폴리프로필렌 Profax^R 6501, 몬텔 제조)과 동일하다. 상이한 분자량을 고려한 보정 인자로부터 상이한 양의 첨가제를 혼합한다.

<866> 표 11

실시예	첨가제	MFR (190/2.16)
C 40	0.051% 150	55
C 41	0.029% 142	31
C 42	0.04% 140	52
C 43	0.033% 143	50
C 44	0.062% 144	62
C 45	0.047% 145	16
C 46	0.036% 141	42
C 47	0.025% 152	23
C 48	0.025% 155	74

<867>

<868> 금속 염의 첨가

<869> 압출하는 동안 공정은 일반적 과정(가열 대역 1-6, T_{max} : 250°C; 폴리프로필렌 Profax^R 6501, 몬텔 제조)과 동일하다. 금속염의 부가는 더 낮은 압출 온도에서 향상된 MFR 값을 초래한다.

<870> 표 12

실시예	첨가제	MFR (230/2.16)
C 49	0.025% 120	9.5
C 50	0.025% 120 0.10% 산화 칼슘	38
C 51	0.025% 120 0.10% 탄산 칼슘	39
C 52	0.025% 120 0.10% 산화아연	41

<871>

<872> 니트록실 라디칼의 첨가

<873> 압출하는 동안 공정은 일반적 과정(가열 대역 1-6, T_{max} : 250°C; 폴리프로필렌 Novolen^R, 타르코르 제조)과 동일하다. 금속염의 부가는 분해속도를 약간 감소시키며 향상된 용융 특성을 갖는 중합체를 초래한다.

<874> 표 13

실시예	첨가제	MFR (230/2.16)
C 53	0.10% IRGANOX B225 0.05% 스테아르산 칼슘	38
C 54	0.025% 120	27
C 55	0.025% 120 0.0021% 니트록실 A	39

<875> 니트록실 A: 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)데칸디오에이트, Prostab[®] 5415 (시바에스씨 제조)

<876> **D: 폴리에틸렌의 분자량의 제어 증가**

<877> 일반적 과정

<878> 36 g의 폴리에틸렌(Lupolen^R 1812, 엘렌크 게엠베하 제조)을 220℃로 유지되는 브라벤더 혼합기 W 50중, 질소 분위기하에서 10분간 혼련(40 rpm)시켰다. 첨상기 혼합 챔버에 폴리에틸렌과 함께 처음에 첨가제를 도입하였다. 10분의 반응 시간 후, 혼합을 중지하고 중합체 조성을 혼합 챔버로부터 꺼내고 220℃에서 약 50 KN으로 1분간 예비압착시켰다. 샘플을 분쇄시킨 후 용융 점도(MFR)을 ISO 1133에 따라 측정하였다.

<879> 사용된 중합체는 가공 조건(첨가제 없음, 실시예 D1)하에서 분자량 감소(출발물질 RY 보다 더 큰 MFR)를 나타낸다. 비교예와 대조적으로, MFR값으로 표시된 분자량 증가는 본 발명에 따른 실시예(D2)에서 발견되었다.

<880> **표 14**

폴리에틸렌의 분자량의 증가

실시예	첨가제	MFR (190°C/21.6)
D1 (비교예)	_____	39.8
D2	1.0 % 화합물 120	19.9

<881> * 중합체 : 밀도 = 0.77 g/cm³; MFR_{190/21.6} = 34 g/10분

<882> **압출**

<883> 시판되는 폴리에틸렌(Hostalen^R GB7250, 쉵스트 제조)를 T_{max} : 270℃ (가열대역 1-6), 처리량 4 kg/h 및 100 rpm으로 하여 베르너 앤드 플라이더러사가 제조한 2축 스크류 압출기 ZSK 25상에서 지시된 첨가제를 부가하여 압출하고 수조에서 과립화한 다음 ISO 1133에 따라 용융 점도(MFR)를 측정하였다. 용융 유속의 감소는 사슬 길이의 증가(분자량 증가)를 나타낸다

<884> 상기 적용된 가공 조건하에서 사용된 HDPE는 히드록실아민 에스테르의 부가의 결과로서 분자량 증가를 경험하게 되며, 이는 비교예와 비교하여 낮은 MFR 값에 반영되어 있다.

<885> **표 15**

실시예	첨가제	MFR (190°C/21.6)
D3 (비교예)	_____	7.2
D4	0.05% 120	6.3

<886> * 중합체 : 밀도 = 0.77 g/cm³; MFR_{190/21.6} = 34 g/10분