

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C08K 5/57  
C08L 27/06  
C07F 7/22

(45) 공고일자 1983년 10월 27일  
(11) 공고번호 특1983-0002500

(21) 출원번호	특1979-0003945	(65) 공개번호	특1983-0001333
(22) 출원일자	1979년 11월 12일	(43) 공개일자	1983년 04월 30일
(30) 우선권주장	959, 518 1978년 11월 13일 미국(US)		
(71) 출원인	엠 앤드 티 케미칼스 인코포레이티드 윌리엄 에취. 브류스터 미합중국 뉴저지 우드브릿지 원 우드브릿지 센타		
(72) 발명자	로버트 달리 드워킨 미합중국 뉴저지 08857 올드브릿지 그라머시로드 19 윌라암 알버트 라킨		
(74) 대리인	미합중국 뉴저지 07960 모리스타운 헤들리로드 36 이훈		

심사관 : 김학수 (책자공보 제882호)

(54) 영화비닐중합체 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

영화비닐중합체 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 할로겐-함유 수지에 대해 효과적인 열안정성을 나타내는 새로운 종류의 유기주석 화합물을 함유하는 할로겐함유 중합체 조성물에 관한 것이며, 또한 본 발명은 주석 또는 주석과 수소에 결합된 최소한 하나의 위황원자를 함유하는 새로운 유기주석 화합물에 관한 것이다. 화합물은 메르캅토알칸올의 유도체이고, 이는 유리알콜로서, 폴리카르복실산의 에스테르, 명시된 비금속원소를 함유하는 산의 에스테르로서 또는 명시된 금속원소의 알콕사이드로서 존재한다.

메르캅토알칸올과 메르캅토알칸올 에스테르의 유기주석 유도체는 공지되었으며, 베스트의 미국특허번호 2,731,489에 모노카르복실산으로부터 유도된 메르캅토알칸올 에스테르의 유기주석 유도체가 영화비닐 중합체의 효과적인 안정제임이 표시되어 있다. 미국특허 제 4,062,881호에서 쿠거레는 이러한 형의 안정제는 개량될 수 있고, 같거나 또는 다른 주석원자에만 결합되는 설파이드 또는 폴리설파이드기에 도입됨으로서 결점이 상당히 감소될 수 있음을 나타낸다.

상술한 쿠거레와 베스트 특허에 서술된 여러 유기주석 안정제에 효력은 메르캅토알칸올의 수산기가 유리알콜로서 존재하거나 또는 반응하여 1) 최소한 하나의 첨가 메르캅 토알칸올기로 더 에스테르화되는 폴리카르복실산의 에스테르, 2) 규소-, 인-또는 붕소-함유 화합물 또는 3) 알루미늄의 알콕사이드-함유 화합물 또는 티타늄-함유 화합물을 형성하면 상당히 증가될 수 있다는 것이 알려져 있다.

또한 본 발명은

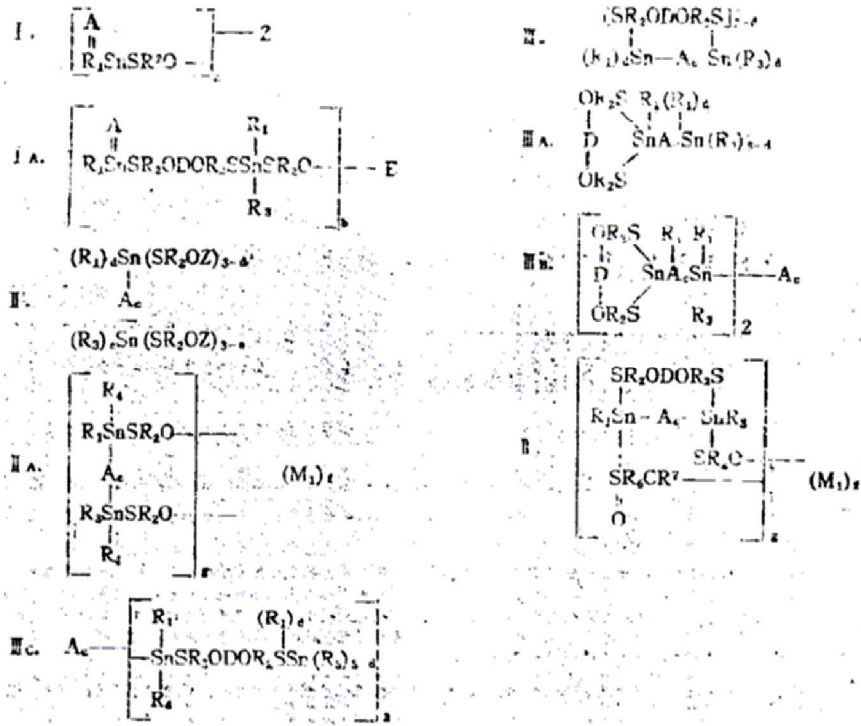
(a) (1) 1-20개의 탄소원자를 함유하는 하나 또는 둘의 하이드로카르빌기를 갖거나 아니면 (2) 최소한 넷의 탄소원자를 함유하고 탄소를 거쳐서 주석에 결합되는 하나 또는 둘의 카르보알콕시 하이드로카르빌이나 케토하이드로카르 빌기를 갖는 최소한 하나의 주석원자,

(b) 전술한 잔기의 위황원자를 거쳐서 주석에 결합된 최소한 하나의 메르캅토알칸올잔기, 이 잔기의 산소원자는 폴리카르복실산, 하이드로카르빌기나 폴리카르복실산, 하이드록시폴리카르복실산의 카르복시(-COOH)기의 하이드록실 부분을 제거하여 얻은 잔기에 결합되거나 또는 폴리카르복실산이 이 잔기의 산소원자와 상가폴리카르복실산의 카르복실기를 거쳐서 최소한 둘의 메르캅토알칸올에 결합되면, 알루미늄, 붕소, 인, 규소와 티타늄과 같은 원소에 결합된다.

(c) 52중량 %까지의 주석

(d) 63중량 %까지의 위황을 함유하는 유기주석 화합물을 제공한다.

본 발명의 유기주석 화합물은 하기 일반식으로 표시될 수 있다.



상기식에서 R<sub>1</sub>은 하이드로카르빌(예를 들어 알킬, 시클로알킬, 알릴, 알카릴과 알알킬), 카르보알콕시 하이드로 카르빌과 케토하이드로카르빌에서 선택하며, R<sub>1</sub>으로 나타내는 기의 알킬부분은 1-20개의 탄소 원자를 함유한다. R<sub>1</sub>이 주석원자상에서 하나 이상이 존재하면 d는 2이고, 둘째 R<sub>1</sub>기는 할로겐(염소, 취소 또는 옥소), -OH, -SH, 메르캅토카르복실산과 모노-또는 다가 알콜로부터 유도된 에스테르의 메르캅토기에서 활성수소를 제거하여 얻은 잔기(여기서 에스테르는 유향을 거쳐서 주석에 결합된다), 메르캅탄, 메르캅토알칸올 또는 메르캅토알칸올과 모노-또는 폴리카르복실산으로부터 유도된 에스테르의 메르캅토기에서 수소를 제거하여 얻은 잔기 또는 모노카르복실산의 카르복시 (-COOH)기 또는 폴리카르복실산의 부분에스테르의 카르복시기에서 수소를 제거하여 얻은 잔기를 임의로 나타낸다.

R<sub>2</sub>는 X가 수소 또는 M<sub>1</sub>인 일반식 -OX로 표시되는 하나 또는 그 이상의 기를 함유하는 알킬렌 또는 알틸렌 기를 표시한다.

R<sub>3</sub>는 R<sub>1</sub>과 동일한 기로부터 선택할 수 있고 또한 R<sub>3</sub>는 R<sub>4</sub> 또는 -SR<sub>2</sub>OZ(여기서 R<sub>2</sub>는 전술한 바와 같고 Z는 후술할 것이다)를 나타낸다.

R<sub>6</sub>는 1-20개의 탄소원자를 함유하는 알킬렌을 나타내고 R<sub>7</sub>는 2-4개의 수산기를 갖는 다관능 알콜중 최소한 두 개의 수산기로부터 수소원자를 제거하여 얻은 잔기를 나타낸다.

E를 표시하는 기는 M<sub>1</sub>과 동일한 기이거나 또는  $\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\ || & || \\ -\text{OCQCO} \end{matrix}$  이고 D는  $\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\ || & || \\ -\text{OCQCO} \end{matrix}$  이다. E기의 원자가(b로 표시됨)는 2-4이고, 상기식에서 d,e와 f는 각각 1 또는 2이고, g는 1,2,3 또는 4이다.

본 화합물의 구조에서 두 R<sub>3</sub>기, 두 R<sub>1</sub>기 또는 R<sub>3</sub>기는 결합하여 메르캅토산,  $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{SR}_6\text{CO} \end{matrix}$  의 잔기, 디 또는

폴리카르복실산,  $\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\ || & || \\ -\text{OCQCO} \end{matrix}$  을 형성한다.

R<sub>4</sub>는 R<sub>1</sub>과 같은 기로부터 선택하고 이는 AR<sub>5</sub>, 할로겐 또는 유사 할로겐이며, A는 산소 또는 유향이고, C는 A가 산소일 때 정수 1이고, A가 유향일때 정수 1-10이다. A가 유향일때 R<sub>5</sub>는 -R<sub>10</sub>COOR<sub>11</sub>,

$\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{CR}_{12} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} \text{S} \\ || \\ -\text{CR}_{12} \end{matrix}$ , -R<sub>2</sub>OZ, -R<sup>2</sup>OE, -R<sub>2</sub>OM, -SnR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub> 또는 R<sub>1</sub>과 같은 기로부터 선택된 하이드로 카르빌이다.

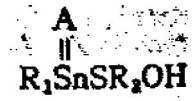
A가 폴리설파이드일 때, R<sub>5</sub>는 -SnR<sub>13</sub>R<sub>15</sub>이고, A가 산소일 때, R<sub>5</sub>는  $\begin{matrix} \text{O} & \text{O} & \text{O} \\ || & || & || \\ -\text{CR}_{12} & -\text{CQCOR}_9 & \text{또는} & \begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{CR}_{13} \end{matrix} \end{matrix}$

SnR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>이다.

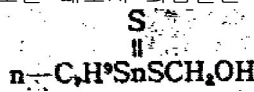
상기식에서 R<sub>10</sub>은 -COOR<sub>11</sub>로 임의 치환되거나 하나 또는 그 이상의 할로겐원자나 수산기로 임의로 치환된 1-20개의 탄소를 함유하는 알킬렌기를 나타내고, R<sub>11</sub>과 R<sub>12</sub>는 하이드로카르빌이며, 이는 알킬, 알켄일, 알릴, 시클로알킬, 알알킬과 알카일을 포함하며 여기서 이들 기의 알킬부분은 1-20개의 탄소원자를 함유하며 알켄일기는 2-20개의 탄소 원자를 함유한다, 주석에 결합된 R<sub>13</sub> R<sub>14</sub>와 R<sub>15</sub>기는 R<sub>1</sub>과 같은 기로부터 선택한다. R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>와 R<sub>15</sub>중 둘 이하가 하이드로 카르빌 또는 치환 하이드로카르빌이 바람직하다. 특히 이것은 하이드로카르빌이 1-6개의 탄소원자를 함유하는 알킬일 때가 바람직하는데 그 이유는 반응생성화합물이 비교적 높은 독성과 안정재로서 비교적 낮은 효과를 나타내기 때문이다. R<sub>16</sub>는 알킬렌(알킬리덴 포함)이고, 1-20개의 탄소 원자를 함유하며 이중 하나 또는 그 이상은 할로겐원자 또는 수산기로 치환된다.

본 발명 화합물의 특징은 수산기 또는 메르캅토알칸올 잔기를 에스테르화하면 유리산이 본 화합물을 제조하는 동안 메르캅토 알칸올과 연속 반응하는 최소한 2개의 카르복실기를 함유해야만 하는 것이다. 잔유 카르복실기는 메르캅토알칸올 또는 일가 또는 이가 알콜과 반응한다.

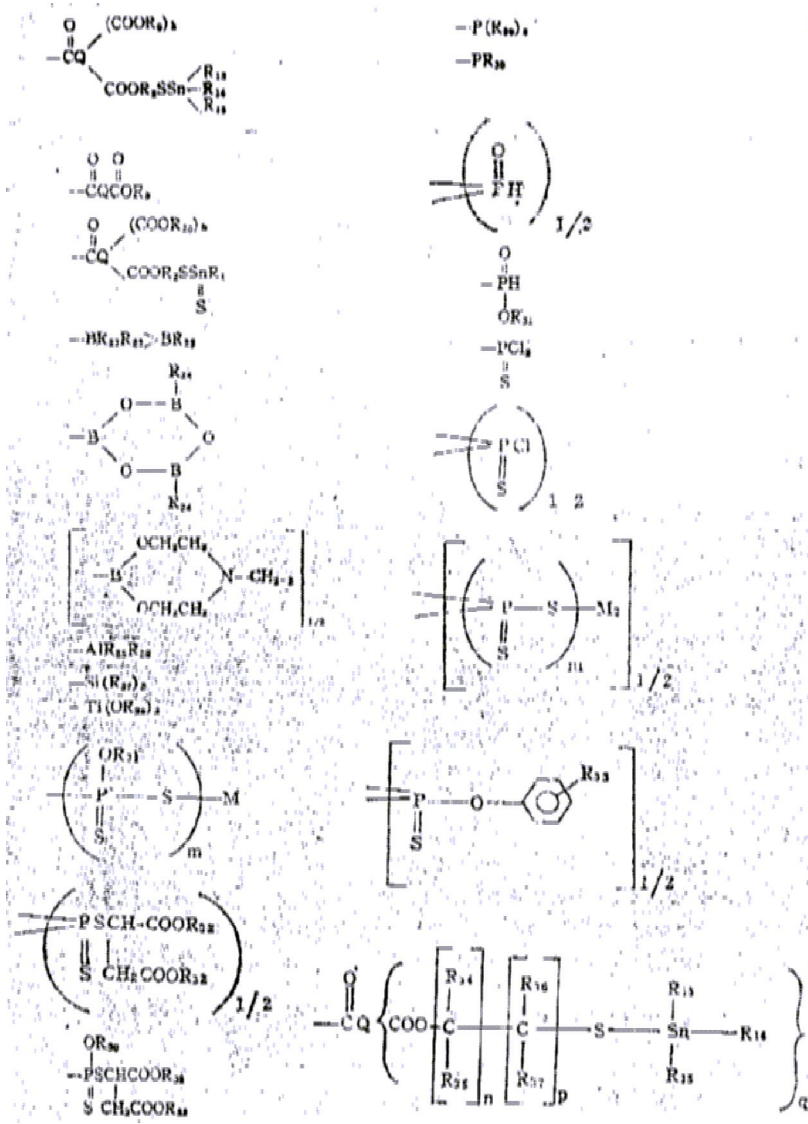
본 발명 화합물의 두번째 특징은 상기 일반식 -SR<sub>2</sub>O-로 표시되는 메르캅토알칸을 잔기의 존재이고, 본 화



합물의 가장 간단한 형태는 Z가 수소일 때로서 화합물은 일반식

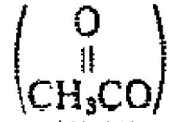


화합물의 특별한 예를 들면 일반식 인 부틸틴-β-하이드록시에틸 메르캅티드 설파이드이다. 또한 메르캅토알칸올잔기의 수산기부분은 폴리카르복실산, 이의 부분에스테르, 알카리 금속과 유기 할라이드의 조합물 또는 인, 규소, 붕소, 알루미늄 또는 티타늄의 특정화합물과 반응할 수 있다. 이들 예에서 Z는 치환 또는 비치환 하이드로카르빌기를 나타내며, 이들은 알킬, 아릴, 알알킬, 시클로알킬, 히드록시알킬과 히드록시알켄일 또는 다음 일반식으로 표시되는 기를 포함한다.



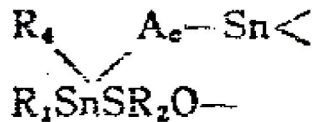
상기식에서 h는 0.1 또는 2의 정수이고, p는 각기 1-20개의 정수를 나타낸다. R<sub>9</sub>는 1-20개의 탄소원자를

함유하는 알킬, 아릴 또는 수소이고, 하나 이상의 R<sub>9</sub>이 존재하면 이들은 같거나 다를 수 있다. Z로 표시된 기의 원자가 ("a"로 표시됨)는 1-4이다. R<sub>21</sub>과 R<sub>22</sub>는 알킬, 히드록시알킬, 아릴 알알킬과 시클로알킬(여기서 알킬잔기는 1-20개의 탄소원자를 함유한다. -SR, -OR(여기서 R은 하이드로카르빌), 아세톡시



, 할로겐(염소, 취소 또는 옥소)와 -OH로부터 각각 선택한다. R<sub>23</sub>은 -ORO-, -SRS- 또는 -SRO-(여기서 R은 1-20개의 탄소원자를 함유하는 알킬렌), -CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>C=CCH<sub>2</sub>- 또는 아릴렌, 가장 바람직하기는 페닐렌을 나타낸다. R<sub>24</sub>는 R<sub>0</sub>이 하이드로카르빌인 -OR 또는 -SnR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>이고, R<sub>25</sub>와 R<sub>26</sub>는 수산기, 아실록시, CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>, 피로포스 페이드, 할로겐(염소, 취소 또는 옥소), -OR', -OOCR', -

OSi(R')<sub>3</sub>,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OP}(\text{R}')_2 \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{OP}(\text{R}')_2 \end{array}$  또는  $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{SP}(\text{R}')_2 \end{array}$  여기서 R'는 R에서 서술한 하이드로카르빌), SR'(여기서 R'는 하이드로카르빌) 또는 -R''COOR'(여기서 R''는 하나 또는 그 이상의 할로겐 원자 또는 수산기로 임의로 치환되는 2-20개의 탄소원자를 함유하는 알킬렌)으로부터 선택한다. R<sub>27</sub>은 1-10개의 탄소원자를 함유하는 하이드로카르빌, -OOCR''' 또는 -OR'''(여기서 R'''는 하이드로카르빌),



또는 S<sub>1</sub>SnSR<sub>2</sub>O(여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>와 A<sub>6</sub>는 본 화합물의 일반식에서 접술한 바와 같다), R<sub>28</sub>은 하이드로카르빌이고, R<sub>29</sub>는 하이드로카르빌, 할로겐(염소, 취소 또는 옥소), -SR COOR<sub>11</sub> (R<sub>10</sub>과 R<sub>11</sub>는 전술한 바와 같음) 또는 -SR<sub>38</sub>OOCR<sub>39</sub>이며 여기서 R<sub>38</sub>은 2-20개의 탄소원자를 함유하는 알킬렌이고, R<sub>39</sub>는 전술한 하이드로카르빌이거나 -OR<sub>28</sub>이다. R<sub>30</sub>은 -ORO-, -SRO 또는 -SRS-(R은 2-8개의 탄소원자를 함유하는 알킬렌), -OCH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>C=C-CH<sub>2</sub>O- 또는 -OArO-(여기서 Ar은 아릴렌, 가장 바람직하기는 페닐렌)이고, R<sub>31</sub>은 R<sub>1</sub>에서 서술한 하이드로 카르빌이다. R<sub>32</sub>은 1-20개의 탄소원자를 함유하는 알킬이고, 두 R<sub>32</sub>는 결합하여 단일 알킬렌 또는 2-10개의 탄소원자를 함유하는 알켄일렌기를 형성하며, 수산기, 니트로 또는 할로겐(염소, 취소 또는 요소)을 나타낸다. M<sub>1</sub>은 g와 같은 원자가를 갖는 원소이고 알루미늄, 붕소, 인, 규소와 티타늄으로부터 선택한다. 또한 M<sub>1</sub>은 알루미늄, 붕소, 인, 규소 또는 티타늄 화합물의 잔기를 나타내며, 화합물은 탄소원자에 결합된 수산기의 수소원자를 치환할 수 있는 상기 원소에 결합된 최소한 하나의 기를 함유한다. M<sub>2</sub>은 원소주기율표의 I<sub>A</sub>, II<sub>A</sub>와 II<sub>B</sub> 족으로부터 선택된 원소를 나타내고, m의 원자를 갖는다. R<sub>34</sub>와 R<sub>36</sub>은 각기 수소, 수산기, -OR<sub>3</sub>와 1-8개의 탄소원자를 함유하는 칼질로부터 선택하며, R<sub>35</sub>와 R<sub>37</sub>은 각기 1-8개의 탄소원자를 함유하는 알킬과 수소로부터 선택한다.

하나 또는 그 이상의 R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>35</sub>와 R<sub>36</sub>이 하이드로카르빌일때, 이들은 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 아밀, 이소아밀, n-옥틸, 이소옥틸 2-에틸헥실, 도덱실, 벤질, 페닐, p-톨릴, 알릴, 옥타덱실, 비닐, 올레일, 시클로펜틸 또는 시클로헥실이다. 하나 또는 그 이상의 이들 하이드로카르빌기를 치환할 때, 이들은 예를들어 3-케토펜틸, 4-케토펜틸, 4-케토펜틸, β-카르보에톡시에틸, β-카르보테트라하이드로푸르푸릴옥시에틸 또는 β-카르보-2,2'-디메틸올부톡시에틸이다.

R<sub>1</sub>와 R<sub>3</sub>가 비치환 하이드로카르빌일 때, 이들은 메틸, n-부틸 또는 n-옥틸이 바람직하고, R<sub>1</sub>와 R<sub>3</sub>로 표시된 치환하이드로카르빌은 β-카르보에톡시에틸, β-카르보테트라하이드로푸르푸릴옥시에틸과 4-케토펜틸이 바람직하다.

유황을 거쳐서 주석에 결합된 메르캅토알칸올분은 최소한 2개의 탄소원자와 통상 6개를 넘지 않는 탄소원자를 함유하는 메르캅토알칸올 또는 메르캅토하이드록시 알칸올이며, 바람직하기는 2또는 3의 탄소원자와 단 하나의 수산기를 함유하는 것이고, 가장 바람직한 화합물은 메르캅토에탄올과 메르캅토프로판올이며 그러나 모노티오글리세롤과 모노티오펜타에리트리톨과 같은 2 또는 그 이상의 수산기를 함유하는 메르캅토알칸올도 유용하며, 비스(모노티오글리세롤), 석시네이트, Empol<sup>®</sup> 1010 이체산(에머리 인더스트리 제품)의 비스(모노티오글리세롤) 에스테르, 비스(모노티오글리세롤)디티오디프로피온네이트, 비스(모노티오펜타에리트리톨)티오디아세테이트와 웨스트바코 디엑시드 1500(웨스트바코 화학회사 제품)의 비스(모노티오펜타에리트리톨)에스테르와 같은 이의 에스테르도 유용하다.

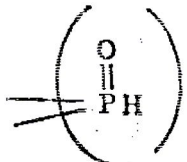
또한 메르캅토알칸올분은 에테르, 티오에테르, 폴리(알킬렌 옥사이드) 축합물, 또는 비스(2-메르캅토에틸)옥살레이트, 비스(2-메르캅토에틸)말론네이트, 비스(3메르캅토프로필)석시네이트, 비스(2-메르캅토에틸)글루타레이트, 비스(2-메르캅토에틸)아디페이트, 비스(2-메르캅토에틸)아제레이트, Empol<sup>®</sup> 1010 이량체산의 비스(3-메르캅토프로필)디에스테르, 비스(3-티오글리세롤)피페레이트, 걸프PA-18 디카르복실산의 비스(2-메르캅토에틸)도덱실, 비스(7-메르캅토펜틸)도덱실 석시네이트, 비스(2-메르캅토에틸)프탈레이트, Empol<sup>®</sup> 1041 삼량체산의 트리(2-메르캅토에틸) 에스테르, Empol<sup>®</sup> 1056 다-염기 산의 혼합된 비스(2-메르캅토에틸)부틸 에스테르, 비스(3-메르캅토펜틸)말레에이트, 웨스트바코 이산(二酸) 1550 디카르복실산의 비스(2-메르캅토에틸)에스테, 르비(2-스메르캅토에틸)디티오디프로피온네이트, 비스(2-메르캅토에틸)말레에이트와 비스(2-메르캅토에틸)티오말레에이트와 같은 이염기, 삼염기 또는 다염기 카르복실산의 비스-, 트리-또는 폴리메르캅토알킬 에스테르이다. 걸프 PA-18은 걸프 오일 화학회사 제품인 디카르복실

산 무수물이다.

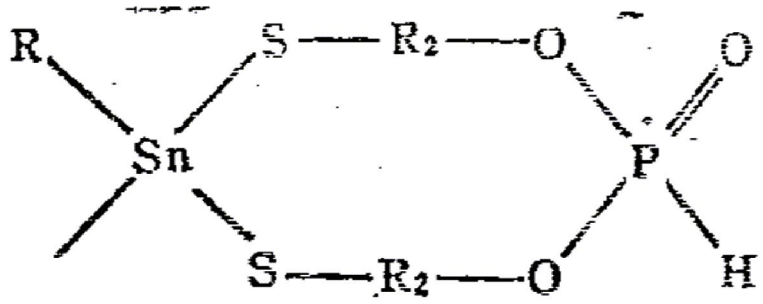
- 1) 주석 또는 주석과 수소에 단독으로 결합된 유황원자, 주석에 단독으로 결합된 폴리설파이드기 또는 주석에 또는 주석과 수소에 단독으로 결합된 수소원자,
- 2) 유황을 거쳐서 주석에 결합되고 산소를 거쳐서 수소, 인, 규소, 붕소, 알루미늄, 티타늄에 결합되거나 최소한 두개의 카르복실기가 하나 또는 그 이상의 다른 메르캅토 알칸올과 에스테르화하는 폴리카르복실산에 결합된 최소한 하나의 메르캅토알칸올을 함유함과 동시에 또는 본화합물의 원자들 또는 주석원자는 할로겐 또는 유사-할로겐에 직접 결합하거나, 산소 또는 유황원자를 거쳐서 이소옥틸 메르캅토아세이트, 라우릴 메르캅탄, 티오펜올과 벤질메르캅탄과 같은 지방족 및 방향족 메르캅탄, 모노카르복실산 및 폴리카르복실산과 폴리카르복실산의 부분 에스테르, 특히 이들 에스테르들(여기서 에스테르화 알콜은 유황 원자가 주석원자에 결합된 메르캅토알칸올이다)을 포함한 메르캅토산 에스테르의 잔기들과 같은 치환분에 결합될 수 있다.

특히 본 발명의 화합물은 폴리(염화비닐) 단중합체와 공중합체에 대한 안정제로서 유용하고 이를 위해 비교적 순수한 일유기주석 또는 이유기주석 화합물, 각 일유기주석 화합물과 각 이유기주석 화합물의 물리적 혼합물로서 또는 일유기주석과 이유기주석을 둘다 함유하는 화합물로서 사용할 수 있다. 이러한 종류의 화합물의 예는 본 명세서에 서술되어 있다. 여기에 사용된 "비교적 순수함"이란 원하는 생성물을 제조하는데 사용된 출발물질에서 최소한 90중량 %의 일-또는 이유기주석 반응물의 농도를 뜻하며 예를 들면 90% 순도의 삼염화 모노옥틸틴이 있다. 다른 10%는 통상 대응하는 삼염화 일유기주석 또는 이염화 이유기주석이다. 예를 들어 분자에 삼유기주석류를 갖기를 원하면 이는 10%의 이염화 디부틸틴과 삼염화 모노부틸틴의 혼합물을 함유하는 90%순도의 염화 트리부틸틴과 같은 비교적 순수한 삼유기주석 반응물로부터 유도하는 것이 바람직하다. 할로겐화물 대신에 같은 순도의 유기주석산, 이유기주석 산화물과 삼유기주석 산화물을 사용한다. "혼합물"이란 비교적 순수한 일유기주석 화합물, 이유기주석 화합물과 임의의 삼유기주석 화합물의 물리적 혼합물을 뜻하며, 특히 50-96 중량 %의 최소한 하나의 일유기주석 화합물과 4-50%의 최소한 하나의 이유기주석 화합물을 갖는 혼합물을 뜻한다. 이러한 의미는 하나 또는 그 이상의 주석원자가 같은 분자에서 화학적으로 결합하는 혼합된 일-이유기주석 화합물과 일유기주석화합물의 혼합물 및 이유기주석 화합물을 구별하는 것이다. 결합은 유황 또는 폴리설파이드기, 산화물기, 디카르복실산의 잔기, 삼염기산의 모노-에스테르 또는 디(메르캅토알킬)에테르를 거쳐서 이루어진다.

Z에 대한 상기 정의에서 몇몇 기는 하나 이상의 총만되지 않은 원자를 가지며, 이러한 기를 예를 들면

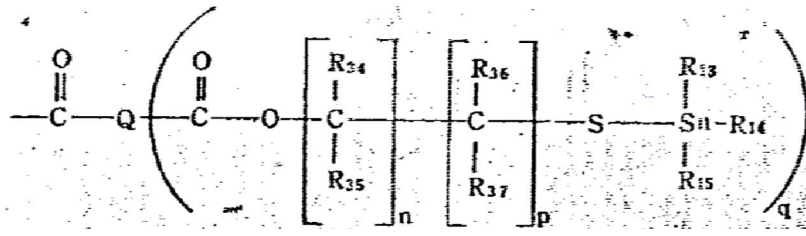


$\frac{1}{2}$  이 있다. 잔유 원자가 결합은  $-OR_2Sn<$  이 있음을 알 수 있고, 이것은 Z가 이에 결합되는 동일한 주석원자이다. 이때 생성된 분자는 다음과 같은 구조식을 나타낸다.

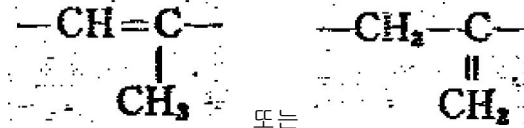


또한 인 또는 다른 원자는 메르캅토알칸올을 거쳐서 두 다른 주석원자에 결합될 수 있다.

바람직하기는 Z가 다음기를 나타낼 때이다.

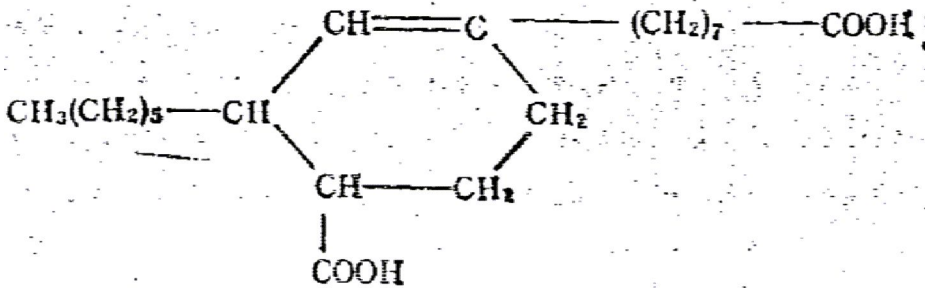


상기식에서 Q는 두 카르보닐기 또는  $(CH_2)_r$ 과 같은 이가-또는 다가 탄화수소잔기 (여기서 r는 1-18의 정

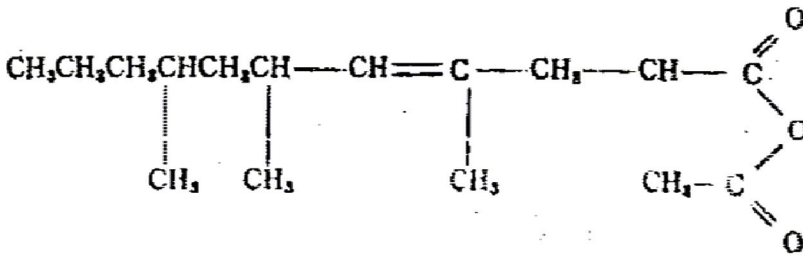


수),  $-CH=CH-$ , 또는  $-CH_2-C(=O)-CH_2-$  와 같은 불포화탄화수소기 사이에서 결합한다. 또 Q는 1-4개의 유황원자에 의하여 분리된 두 알킬렌기로 표시되거나 또는 불포화 지방산의 중합에 의하여 생성된 이염기, 삼염기 또는 다염기산의 잔기로 표시할 수 있다. 이들 생성물은 36-72 또는

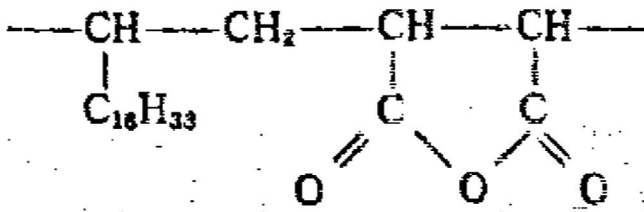
그 이상의 탄소원자를 함유하며 예를 들면 Empol<sup>®</sup> 1010 이량체산, Empol<sup>®</sup> 1012 이량체산, Empol<sup>®</sup> 1014 이량체산, Empol<sup>®</sup> 1016 이량체 산, Empol<sup>®</sup> 1018 이량체 산, Empol<sup>®</sup> 1022 이량체 산, Empol<sup>®</sup> 1024 이량체 산, Empol<sup>®</sup> 1040 삼량체 산과 Empol<sup>®</sup> 1041 삼량체 산, Empol<sup>®</sup> 1056A 다량기산, Hystrene<sup>®</sup> 3695 이량체 산(흥코 쉘월드 케미칼, 인코포레이티드 제품), Hystrene<sup>®</sup> 3680 이량체 산, Hystrene<sup>®</sup> 3675 이량체산 또는 Hystrene<sup>®</sup> 5460 삼량체 산이 있다. Q는 또한 21개의 탄소원자를 갖는 이산(二酸)잔기,



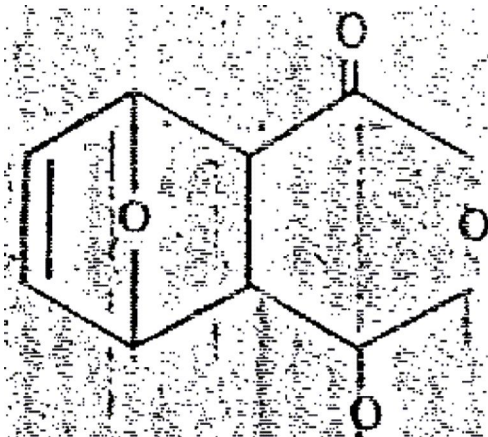
도데센일석신 무수물잔기를 나타내며, 이들 몇몇 이성체 중의 하나는



이고, 저분자량 폴리무수물 수지의 잔기, 반복단위가

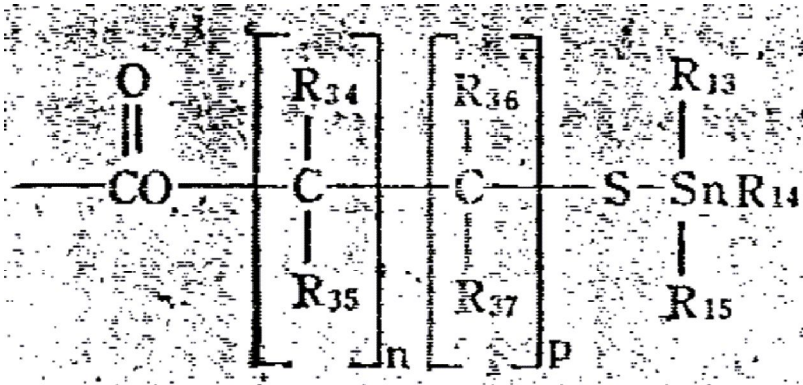


인 저분자량의 펜리무수물수지의 잔기, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 또는 기타 벤젠폴리카르복실산의 잔기, 말론산, 호박산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 시클로헥산 디카르복실산 또는 시클로헥산테트라카르복실 이-무수물의 잔기, 시클로펜타디엔-말레 무수물 부가물, 4-엔도 메틸렌테트라하이드로프탈 무수물, 푸탄-말레 무수물 부가물,

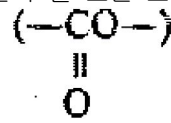


리노레인산-말레 무수물 부가물, 수지산-말레 무수물 부가물, 알로옥시멘-말레 무수물 부가물, 크로렌드 무수물과 관련 생성물과 유도체와 같은 디엘스-알더 반응생성물의 잔기이다. 이를 실예에서 Q가 삼염기 카르복실산의 잔기일 때, 산기중의 하나는 치환 또는 비치환 지방족 에스테르유도체로서 존재하고, Q로 표시된 카르복실산이 4 또는 그 이상의 수를 가지면 둘 또는 그 이상의 산기는 Q의 두개의 유효 원자가

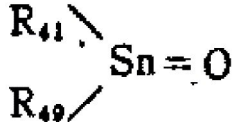
가



에 의하여 총족되는 한 치환 또는 비치환 지방족 에스테르로서 존재할 수 있다. 상기식에서 R<sub>34</sub>, R<sub>35</sub>, R<sub>36</sub>과 R<sub>37</sub>은 상술한 바와 같고 R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>과 R<sub>15</sub>은 R<sub>13</sub>과 R<sub>14</sub>에서 서술한 바와 같고, 그러나 R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>와 R<sub>15</sub>는 모두가 하이드로카르빌인 것은 바람직하지 못하며 그 이유는 이들 화합물에서 안정성이 감소되고 독성이 증가하기 때문이다. 바람직하기로는 R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>와 R<sub>15</sub>로부터 선택된 1 또는 2개의 기가 하이드로카르빌일때이고 가장 바람직하기는 R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>와 R<sub>15</sub> 중의 하나가 R<sub>1</sub>과 동일할 때이다. n은 p는 각각 1-20의 정수이고, r은 q<sup>-1</sup>의 값을 갖는 정수이며 여기서 q는 Q의 원자가이다. 만약 둘 또는 그 이상의 "Q" 기가 존재하면 이들



은 같거나 다르다. 상술한 화합물의 기와 함께 카르복실 기를 함유하는 전술한 화합물을



일반식  $\begin{matrix} R_{41} \backslash \\ R_{40} / \end{matrix} Sn=O$ 의 단량체 또는 중합체, R<sub>40</sub>SnOH 또는 (R<sub>40</sub>SnO<sub>1.5</sub>)<sub>4</sub>와 반응시켜서 얻은 유기주석 화합물을 주로 사용할 수 있으며, 여기서 R<sub>40</sub>과 R<sub>41</sub>은 본 화합물의 일반식에서 R<sub>1</sub>에 언급한 바와 같은 하이드로 카르빌 또는 치환하이드로카르빌이다. 이들 화합물은 본 발명의 유기주석 분자내의 유효 카르복실기의 몰당 3몰까지의 양으로 사용한다.

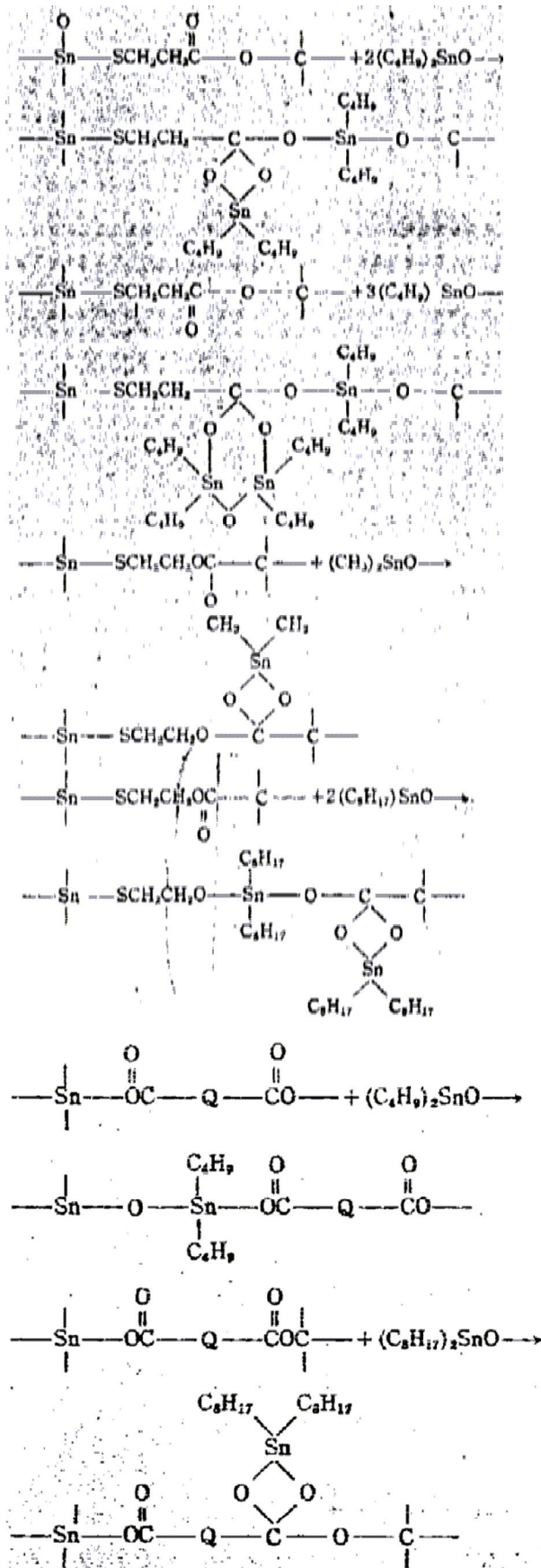
주생성물은 메르캅토알칸올 에스테르기능 아니면 메르캅토산 에스테르기능을 갖는 본 발명의 화합물에서 유기주석 산화물, 유기주석산 또는 상기 산의 무수물을 용해시켜 간단하게 얻을 수 있다. 단 화학양론적 양의 유기주석 산화물 또는 산 0.3까지 메르캅토아세테이트 유도체에 용해시킨다. 또한 메르캅토프로피온네이트도 유사하게 사용한다.

유기주석 화합물의 주반응은 웨이스펠드(미국특허번호 3,478,071)와 스타퍼와 드워킨 등에 의한 제이, 은기금속화학 24권 (1970) 페이지 355-358에 서술되어 있다.

웨이스펠드의 관련 특허는 참고적으로 여기에 혼입되어 있다.

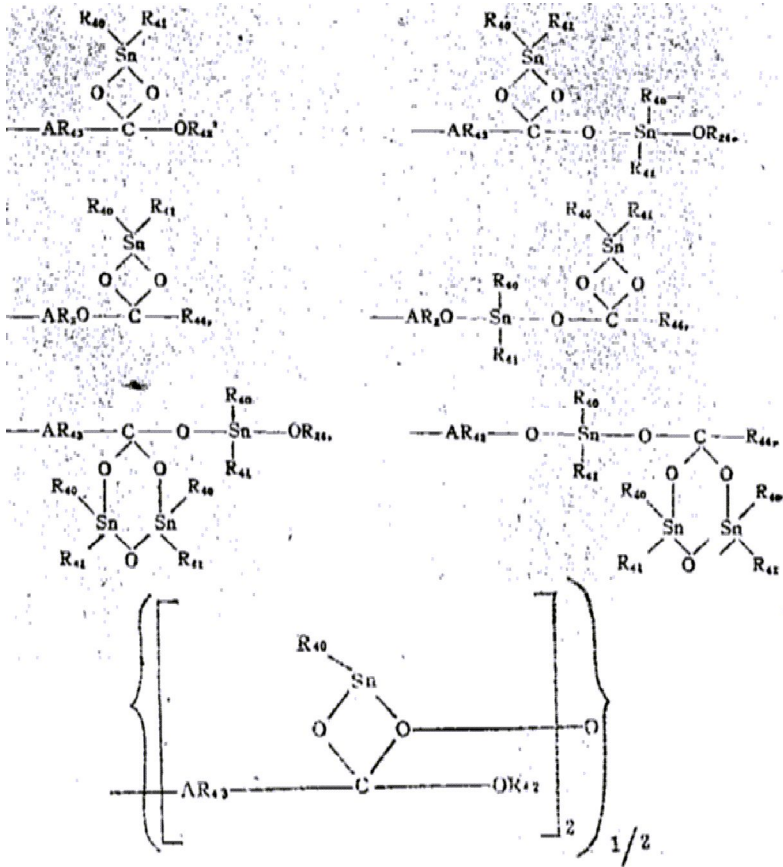
본 명세서와 청구범위에 사용된 "주생성물"이란 모노-또는 폴리카르복실산 또는 메르캅토산 에스테르의 잔기를 함유하는 유기주석 화합물과 이 유기주석 산화물 또는 유기주석산의 반응생성 물을 뜻한다. 어

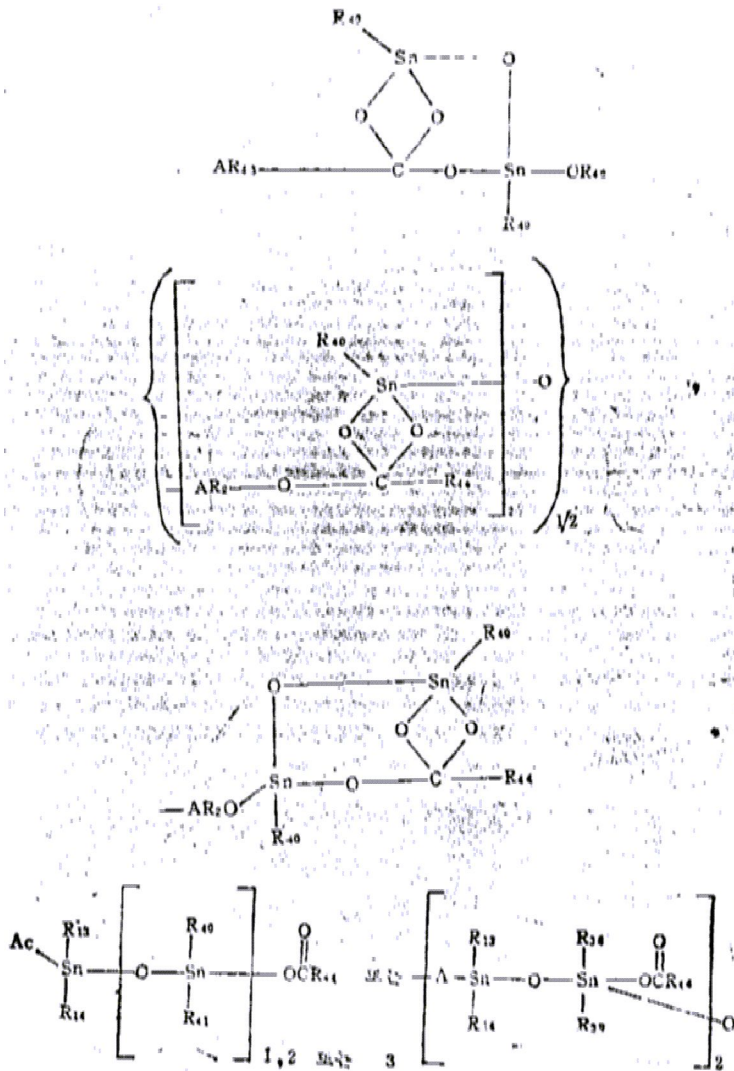
따한 이론에 제한되지 않고 주반응은 하나 또는 그 이상의 다른 방법으로 진행한다.



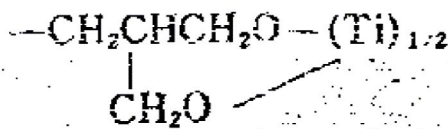
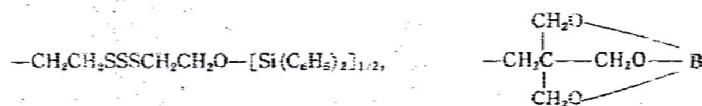


주반응을 사용하면 R<sub>4</sub>는 다음과 같다.



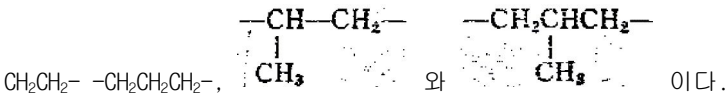


상기식에서 R<sub>40</sub>과 R<sub>41</sub>은 전술한 바와 같고, R<sub>42</sub>는 1-20개의 탄소원자를 갖는 알킬, 알카릴, 시클로알킬, 알켄일 또는 관능적으로 치환된 이의 유도체, 예를 들어 히드록시알킬, 알콕시알킬, 알킬아릴 에테르 알킬티오 에테르, 알킬 폴리티오 에테르, 또는 수산기-말단 알킬기로부터 유도된 아인산염, 붕산염, 규산염, 알루미늄산염 또는 티탄산염 예를 들면 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-(P)<sub>1/3</sub>.

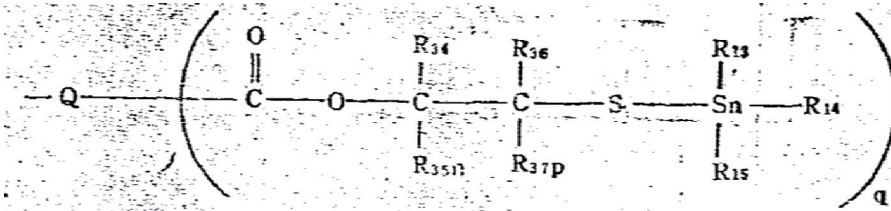


와                      이다.

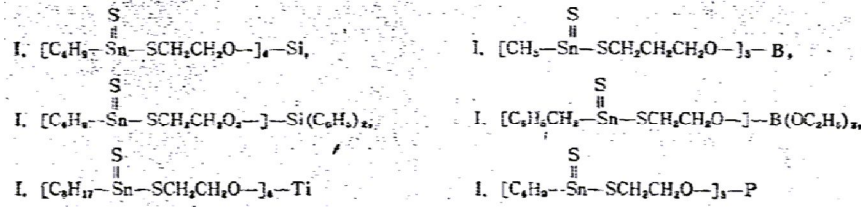
R<sub>43</sub>은 α-, β- 또는 γ-메르캅토산의 다가 알킬렌잔기 또는 이의 에스테르이며, 예를 들면 -CH<sub>2</sub>-, -



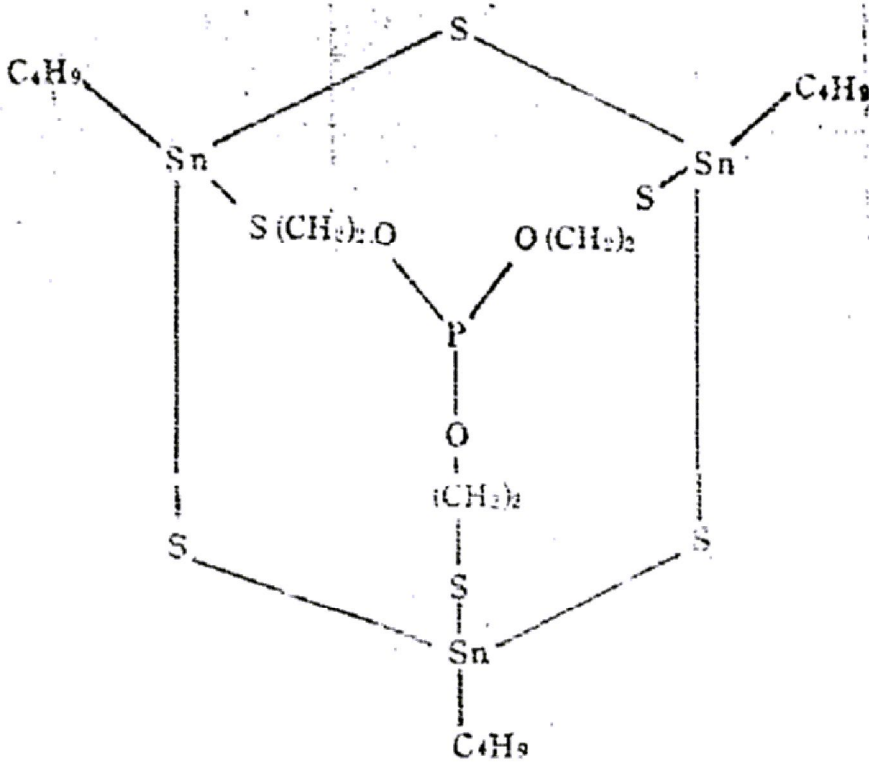
R<sub>44</sub>는 상기 성분 술어에서 언급한 바와 같은 다음 구조식과 같은 것이다.

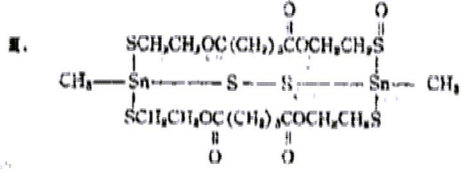
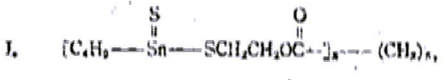
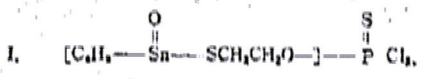
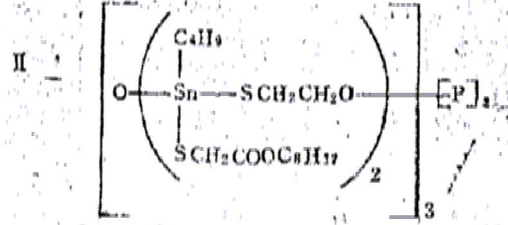
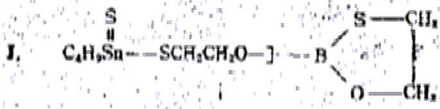
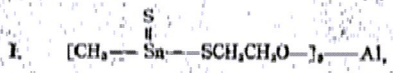
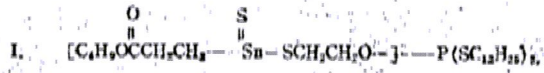
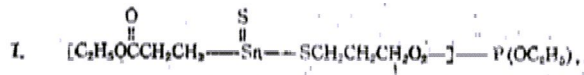


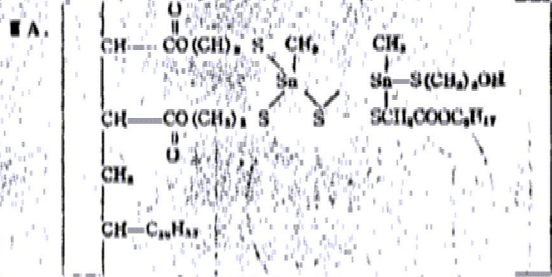
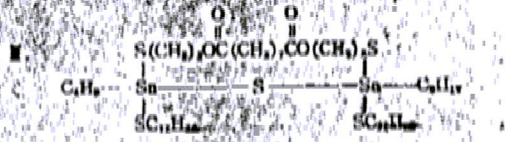
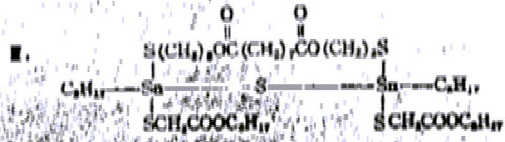
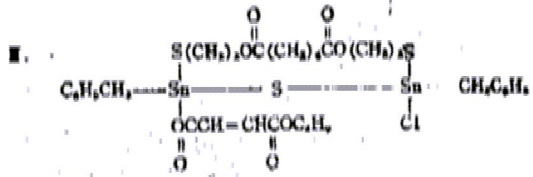
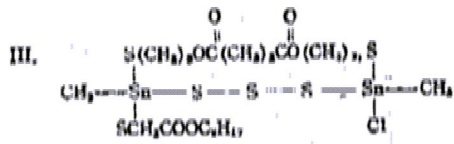
다음 구조식은 본 발명의 대표적인 화합물을 나타낸 것이고, 본 명세서와 첨부된 청구범위에 언급된 본 발명의 범위를 제한하는 의미는 아니다. 각 일반식의 왼쪽 상부 로마숫자는 화합물에 해당하는 일반식을 나타낸다.



이는 다음 식으로도 표시된다.







이분자쌍의 선상중합체

