



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월17일
(11) 등록번호 10-2603998
(24) 등록일자 2023년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/205 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/205 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0161052
(22) 출원일자 2021년11월22일
심사청구일자 2021년11월22일
(65) 공개번호 10-2023-0074948
(43) 공개일자 2023년05월31일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180018719 A*
US03991131 A*
US4031068 A
JP09316046 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
홍성철
서울특별시 강남구 선릉로 120, 13동 301호
라마 무티 아파
서울특별시 광진구 군자로 108, 515호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이수열

전체 청구항 수 : 총 14 항

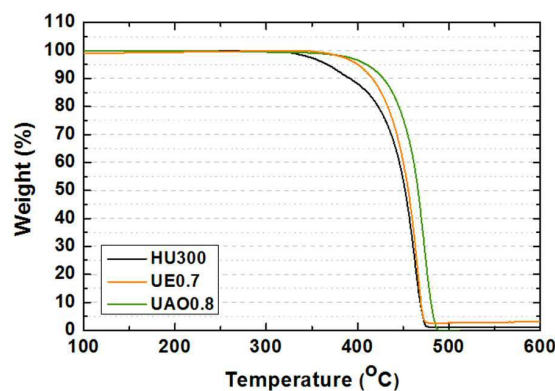
심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 유기물에 공유결합으로 연결되는 산화방지제 및 그의 제조방법

(57) 요약

유기물에 공유결합으로 연결되는 산화방지제 및 그의 제조방법이 개시된다. 본 발명의 산화방지제는 사슬의 어느 하나의 말단에 아지도 포르메이트기를 갖고 상기 사슬의 다른 하나의 말단에 페놀 유도체 잔기를 가짐으로써 유기물에 투입하였을 때 분산성이 향상되고 휘발되지 않아 유기물의 안정성을 향상시키는 효과가 있다.

대표도 - 도5



- (52) CPC특허분류
C08K 5/005 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)

함성호

경기도 남양주시 와부읍 덕소로 270, 108동 803호

- (72) 발명자
김수연
 경기도 군포시 산본천로 119-9, 1107동 1302호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711127644
과제번호	2019R1A2C1003735
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	무촉매 C-H 결합 삽입을 통한 고분자 “중합 후 개질”의 새로운 플랫폼 방법론 연

구

기여율	1/2
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345331641
과제번호	2020R1A6A1A03043435
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	하이브리드재료응용연구소

기여율	1/2
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2020.06.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

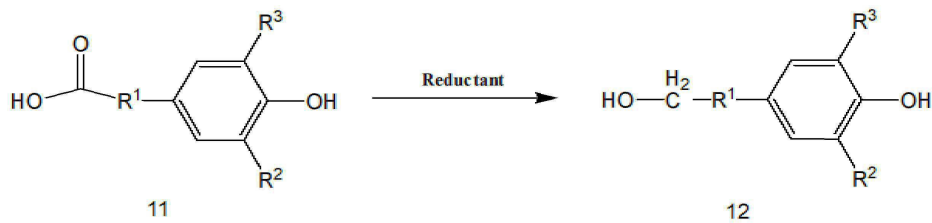
(a) 반응식 1에 따라 구조식 11로 표시되는 화합물과 환원제를 반응시켜 구조식 12로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;

(b) 반응식 2에 따라 상기 구조식 12로 표시되는 화합물과 구조식 13으로 표시되는 화합물을 반응시켜 구조식 14로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및

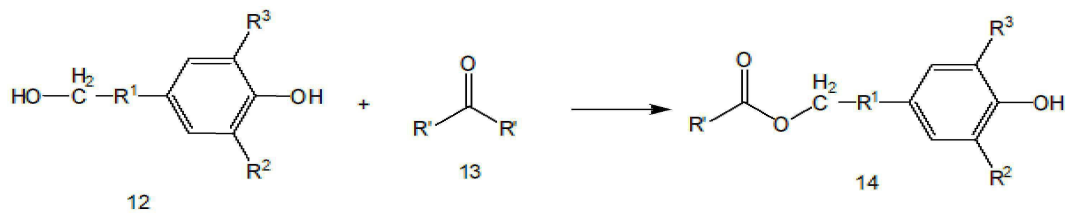
(c) 반응식 3에 따라 상기 구조식 14로 표시되는 화합물과 구조식 15로 표시되는 알칼리금속 아지드를 반응시켜 구조식 1로 표시되는 산화방지제를 제조하는 단계;를

포함하는 산화방지제의 제조방법:

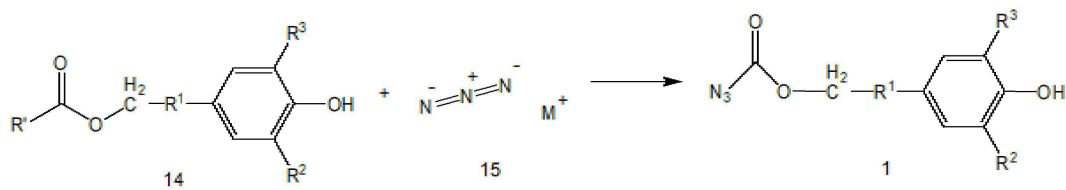
[반응식 1]



[반응식 2]



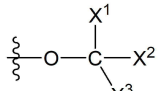
[반응식 3]



상기 반응식 1 내지 3에서,

R¹은 원자가 결합 또는 C1 내지 C30의 알킬렌기이고,

R² 및 R³은 서로 같거나 다르고, 각각 수소원자 또는 C1 내지 C30의 알킬기이고,

R'은 서로 같거나 다르고, 각각 할로젠 원자, , C1 내지 C12의 할로알킬기 또는 C6 내지 C30의 아릴옥시기이고,

X¹ 내지 X³은 서로 같거나 다르고, 각각 할로젠 원자이고,

M은 알칼리금속이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 환원제가 수소화 리튬알루미늄(LiAlH_4), 소듐 보로하이드라이드(NaBH_4), 리튬 보로하이드라이드(LiBH_4) 및 디보란(B_2H_6)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 산화방지제의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화방지제의 제조방법이 -50 내지 70 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 산화방지제의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 환원제가 상기 구조식 11로 표시되는 화합물 100 몰을 기준으로 25 내지 400 몰 포함하는 것을 특징으로 하는 산화방지제의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 구조식 13으로 표시되는 화합물이 상기 구조식 12로 표시되는 화합물 100 몰을 기준으로 10 내지 100 몰 포함하는 것을 특징으로 하는 산화방지제의 제조방법.

청구항 6

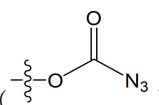
제1항에 있어서,

상기 알칼리금속 아지드가 상기 구조식 14로 표시되는 화합물 100 몰을 기준으로 50 내지 400 몰 포함하는 것을 특징으로 하는 산화방지제의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 산화방지제가,



사슬의 어느 하나의 말단에 아지도 포르메이트기($-\text{O}-\text{C}(\text{N}_3)=\text{O}$)를 갖고 상기 사슬의 다른 하나의 말단에 페놀 유도체 잔기를 갖는 것인 산화방지제의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 페놀 유도체 잔기가 2-메틸페놀, 3-메틸페놀, 2,6-디메틸페놀, 2-에틸페놀, 3-에틸페놀, 2,6-에틸페놀, 2-부틸페놀, 3-부틸페놀, 2,6-부틸페놀, 2-sec-부틸페놀, 3-sec-부틸페놀, 2,6-di-sec-부틸페놀, 2-tert-부틸페놀, 3-tert-부틸페놀, 2,6-di-tert-부틸페놀, 2-이소프로필페놀, 3-이소프로필페놀, 2,6-다이소프로필페놀, 2-이소부틸페놀, 3-이소부틸페놀, 2,6-다이소부틸페놀, 2-메틸-6-에틸페놀, 2-메틸-6-이소프로필페놀, 2-메틸-6-부틸페놀, 2-메틸-6-sec-부틸페놀, 2-메틸-6-tert-부틸페놀, 2-메틸-6-이소부틸페놀, 2-에틸-6-에틸페놀, 2-에틸-6-이소프로필페놀, 2-에틸-6-부틸페놀, 2-에틸-6-sec-부틸페놀, 2-에틸-6-tert-부틸페놀, 2-에틸-6-이소부틸페놀, 2-부틸-6-에틸페놀, 2-부틸-6-이소프로필페놀, 2-부틸-6-부틸페놀, 2-부틸-6-sec-부틸페놀, 2-부틸-6-tert-부틸페놀 및 2-부틸-6-이소부틸페놀로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하

는 산화방지제의 제조방법.

청구항 9

(a) 반응식 1에 따라 구조식 11로 표시되는 화합물과 환원제를 반응시켜 구조식 12로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;

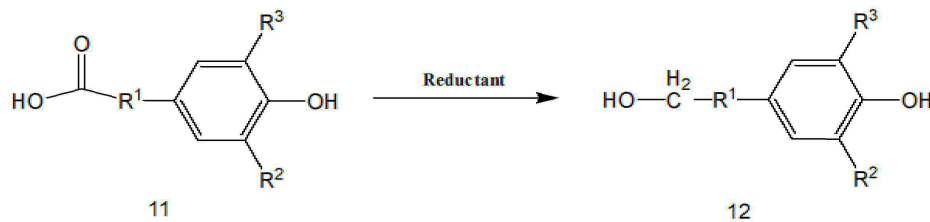
(b) 반응식 2에 따라 상기 구조식 12로 표시되는 화합물과 구조식 13으로 표시되는 화합물을 반응시켜 구조식 14로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;

(c) 반응식 3에 따라 상기 구조식 14로 표시되는 화합물과 구조식 15로 표시되는 알칼리금속 아지드를 반응시켜 구조식 1로 표시되는 산화방지제를 제조하는 단계; 및

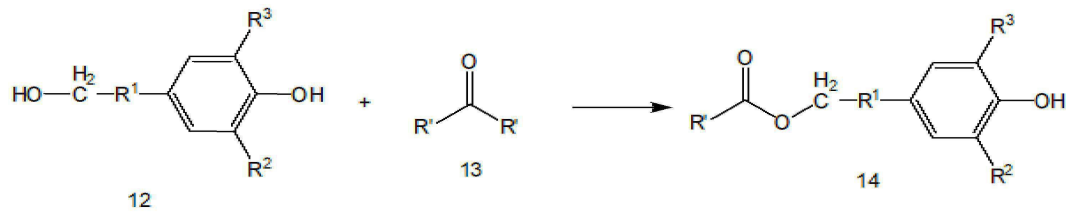
(d) 상기 구조식 1로 표시되는 산화방지제와 폴리올레핀을 혼합하여 반응시켜 안정화된 폴리올레핀을 제조하는 단계;를

포함하는 안정화된 폴리올레핀의 제조방법:

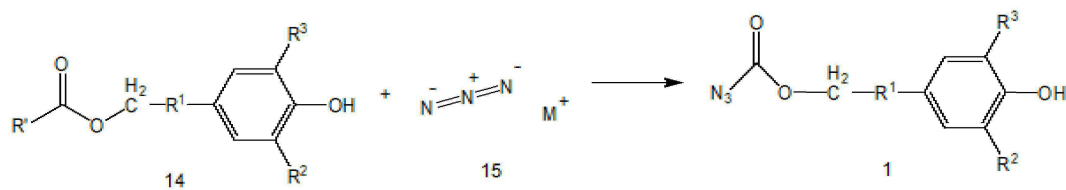
[반응식 1]



[반응식 2]



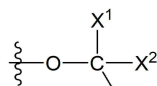
[반응식 3]



상기 반응식 1 내지 3에서,

R¹은 원자가 결합 또는 C1 내지 C30의 알킬렌기이고,

R² 및 R³은 서로 같거나 다르고, 각각 수소원자 또는 C1 내지 C30의 알킬기이고,



R¹은 서로 같거나 다르고, 각각 할로젠 원자, C1 내지 C12의 할로알킬기 또는 C6 내지 C30의 아릴옥시기이고,

X¹ 내지 X³은 서로 같거나 다르고, 각각 할로젠 원자이고,

M은 알칼리금속이다.

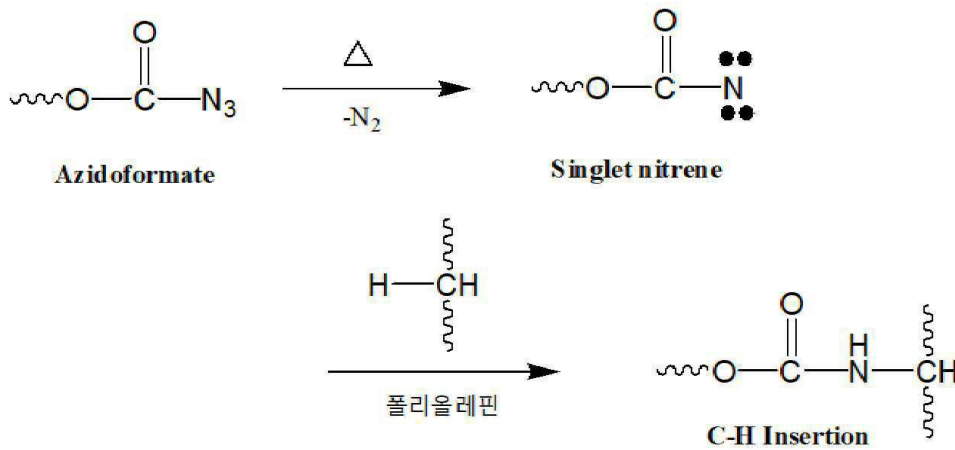
청구항 10

제9항에 있어서,

상기 단계 (d)의 반응이 C-H 삽입 반응으로 수행되고,

상기 C-H 삽입 반응이 아래 반응식 4와 같이 같이 아지도포메이트의 질소가 싱글렛 나이트렌(singlet nitrene)이 되고, 상기 싱글렛 나이트렌이 폴리올레핀의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합되는 것을 특징으로 하는 안정화된 폴리올레핀의 제조방법:

[반응식 4]



청구항 11

제9항에 있어서,

상기 산화방지제가 상기 폴리올레핀과 상기 산화방지제의 합 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 20 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 안정화된 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

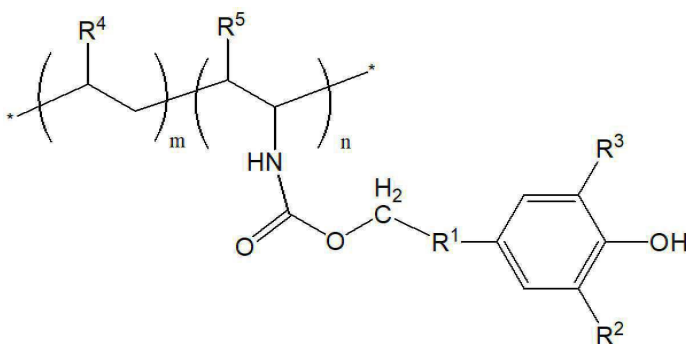
상기 단계 (d)의 반응이 50 내지 300 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 안정화된 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 안정화된 폴리올레핀이 아래 구조식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 안정화된 폴리올레핀의 제조방법:

[구조식 2]



상기 구조식 2에서,

R¹은 원자가 결합 또는 C1 내지 C30의 알킬렌기이고,

R² 및 R³은 서로 같거나 다르고, 각각 수소원자 또는 C1 내지 C30의 알킬기이고,

R⁴ 및 R⁵는 서로 같거나 다르고, 각각 수소원자 또는 C1 내지 C30의 알킬기이고,

m 및 n은 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 폴리올레핀이 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자 폴리에틸렌, 폴리1-부텐, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 폴리이소프렌, 폴리이소부틸렌, 폴리클로로프렌, 폴리1-펜텐, 폴리아소펜텐, 폴리1-헥센, 폴리1-헵텐, 폴리이소헵텐, 폴리1-노넨, 폴리1-데켄, 폴리비닐시클로hex산, 폴리터부틸 에틸렌, 폴리다이엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-다이엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체 규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 안정화된 폴리올레핀의 제조방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기물에 공유결합으로 연결되는 산화방지제 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 사슬의 어느 하나의 말단에 아지도 포르메이트기를 갖고 상기 사슬의 다른 하나의 말단에 페놀 유도체 잔기를 가짐으로써 분산성이 향상되고 휘발되지 않아 유기물의 안정성을 향상시켜주는 산화방지제 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자는 열, 산소, 빛 등 외부 영향에 의해, 고분자 내 존재하는 결합이 절단되고 라디칼이 생성되는 산화반응이 일어난다. 이러한 반응으로 사슬 절단이나 가교가 일어나 착색 및 물성 저하 등 고분자 본질의 성질이 저하된다. 이에 산화방지제를 투입하여 가공 및 사용 중 원치 않는 화학적 반응을 억제하는 것이 일반적이다.

[0003] 1차 산화방지제는 라디칼 포착제로 주로 페놀계와 방향족 아민계를 사용하고, 2차 산화방지제는 생성된 과산화물을 환원시키는 과산화물 분해제로 포스파이트 화합물과 유황 화합물이 대표적으로 사용되고 있다. 특히, 페놀계 산화방지제는 1차 산화방지제 중에서도 가격이 저렴할 뿐 아니라 라디칼을 소모시키는 효과가 뛰어나 산업현장에서 널리 사용되고 있다. 초기 색상 안정성이 우수하나, 과량이 투입되는 경우 대기와 반응으로 최종 제품을 변색시키는 경우가 많아, 종류에 따라 최적농도를 첨가해야한다.

[0004] 현재도 많이 사용되는 mono-phenol을 가진 butylated hydroxy toluene(BHT)는 1차 산화방지제로 가격이 저렴하

고 수지와 상용성 및 분산성이 좋아 우수한 산화 방지 성능을 나타낸다. 그러나 산화에 의한 quinone 구조로의 변형으로 변색이 쉽고, 분자량이 작기 때문에 휘발성이 커 사용기간이 짧은 단점을 지닌다. 그래서 높은 분자량의 산화방지제가 개발되었으나 수지와 상용성이 떨어지는 또 다른 문제점이 대두되었으며, 이를 alkylation으로 보완하여 현재는 Irganox1010, Irganox1076 등을 가장 보편화하여 사용되고 있다. 그러나 이도 고온 가공 시 색 안정성이 떨어지는 문제를 가지고 있다.

[0005] 따라서, 고분자 내 산화방지제의 휘발성을 줄이고 수지와 상용성과 분산성을 유지할 수 있는 산화방지제 및 그의 제조방법에 관한 연구가 필요하다.

발명의 내용

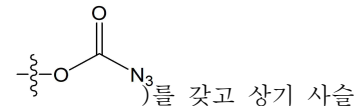
해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 상기 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 고분자 내 산화방지제의 휘발성을 줄이고 수지와 상용성과 분산성을 유지할 수 있는 산화방지제 및 그의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0007] 또한, 본 발명의 산화방지제를 사용함으로써 열적 안정성이 향상된 고분자 및 그의 제조방법을 제공하는데 있다.

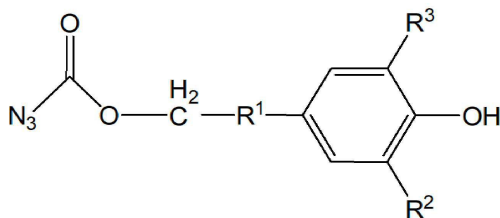
과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 측면에 따르면, 사슬의 어느 하나의 말단에 아지도 포르메이트기(-O-C(=O)-N_3)를 갖고 상기 사슬의 다른 하나의 말단에 페놀 유도체 잔기를 갖는 산화방지제가 제공된다.



[0009] 또한, 상기 산화방지제가 아래 구조식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0010] [구조식 1]



[0011]

[0012] 상기 구조식 1에서,

[0013] R¹은 원자가 결합 또는 C1 내지 C30의 알킬렌기이고,

[0014] R² 및 R³은 서로 같거나 다르고, 각각 수소원자 또는 C1 내지 C30의 알킬기이다.

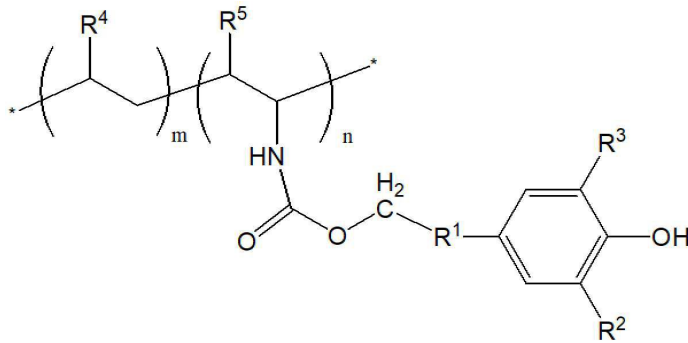
[0015] 또한, 상기 페놀 유도체 잔기가 2-메틸페놀, 3-메틸페놀, 2,6-디메틸페놀, 2-에틸페놀, 3-에틸페놀, 2,6-에틸페놀, 2-부틸페놀, 3-부틸페놀, 2,6-부틸페놀, 2-sec-부틸페놀, 3-sec-부틸페놀, 2,6-di-sec-부틸페놀, 2-tert-부틸페놀, 3-tert-부틸페놀, 2,6-di-tert-부틸페놀, 2-이소프로필페놀, 3-이소프로필페놀, 2,6-디이소프로필페놀, 2-이소부틸페놀, 3-이소부틸페놀, 2,6-디이소부틸페놀, 2-메틸-6-에틸페놀, 2-메틸-6-이소프로필페놀, 2-메틸-6-부틸페놀, 2-메틸-6-sec-부틸페놀, 2-메틸-6-tert-부틸페놀, 2-메틸-6-이소부틸페놀, 2-에틸-6-에틸페놀, 2-에틸-6-이소프로필페놀, 2-에틸-6-부틸페놀, 2-에틸-6-sec-부틸페놀, 2-에틸-6-tert-부틸페놀, 2-에틸-6-이소부틸페놀, 2-부틸-6-에틸페놀, 2-부틸-6-이소프로필페놀, 2-부틸-6-부틸페놀, 2-부틸-6-sec-부틸페놀, 2-부틸-6-tert-부틸페놀 및 2-부틸-6-이소부틸페놀로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면, 폴리올레핀 및 상기 산화방지제가 공유결합한 안정화된 폴리올레핀이 제공된다.

[0017] 또한, 상기 산화방지제의 아지드(-N₃)는 질소(N₂)가 빠지면서 상기 폴리올레핀의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합한 것일 수 있다.

[0018] 또한, 상기 안정화된 폴리올레핀이 아래 구조식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0019] [구조식 2]



[0020]

[0021] 상기 구조식 2에서,

[0022] R¹은 원자가 결합 또는 C1 내지 C30의 알킬렌기이고,

[0023] R² 및 R³은 서로 같거나 다르고, 각각 수소원자 또는 C1 내지 C30의 알킬기이고,

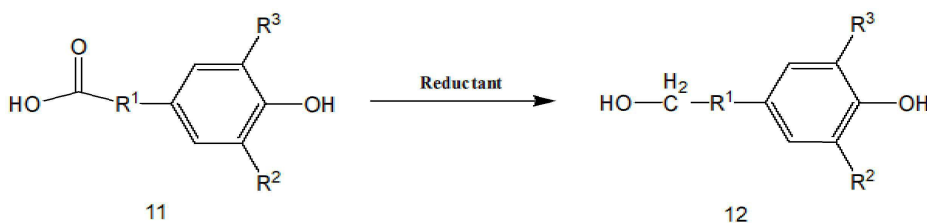
[0024] R⁴ 및 R⁵는 서로 같거나 다르고, 각각 수소원자 또는 C1 내지 C30의 알킬기이고,

[0025] m 및 n은 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.

[0026] 또한, 상기 폴리올레핀이 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자 폴리에틸렌, 폴리1-부텐, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 폴리이소프렌, 폴리이소부틸렌, 폴리클로로프렌, 폴리1-펜텐, 폴리이소헥센, 폴리1-헵텐, 폴리이소헵텐, 폴리1-노넨, 폴리1-데켄, 폴리비닐시클로헥산, 폴리터부틸에틸렌, 폴리다이엔, 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

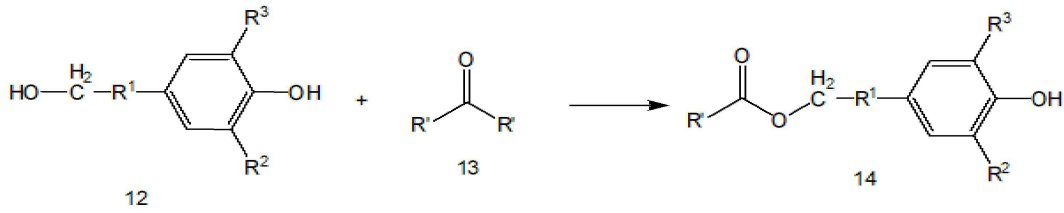
[0027] 본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, (a) 반응식 1에 따라 구조식 11로 표시되는 화합물과 환원제를 반응시켜 구조식 12로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; (b) 반응식 2에 따라 상기 구조식 12로 표시되는 화합물과 구조식 13으로 표시되는 화합물을 반응시켜 구조식 14로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 (c) 반응식 3에 따라 상기 구조식 14로 표시되는 화합물과 구조식 15로 표시되는 알칼리금속 아지드를 반응시켜 구조식 1로 표시되는 산화방지제를 제조하는 단계;를 포함하는 산화방지제의 제조방법이 제공된다.

[0028] [반응식 1]



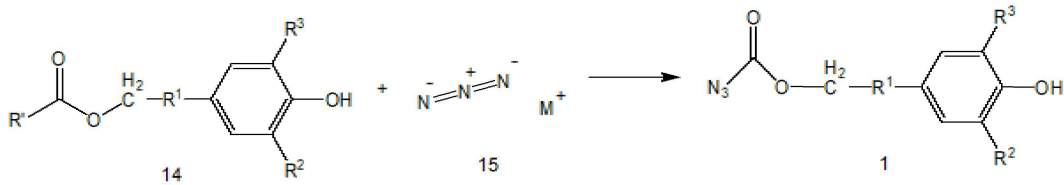
[0029]

[0030] [반응식 2]



[0031]

[0032] [반응식 3]

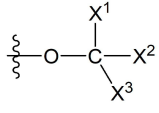


[0033]

[0034] 상기 반응식 1 내지 3에서,

[0035] R¹은 원자가 결합 또는 C1 내지 C30의 알킬렌기이고,

[0036] R² 및 R³은 서로 같거나 다르고, 각각 수소원자 또는 C1 내지 C30의 알킬기이고,

[0037] R'은 서로 같거나 다르고, 각각 할로젠 원자, , C1 내지 C12의 할로알킬기 또는 C6 내지 C30의 아릴옥시기이고,

[0038] X¹ 내지 X³은 서로 같거나 다르고, 각각 할로젠 원자이고,

[0039] M은 알칼리금속이다.

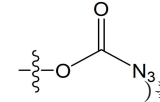
[0040] 또한, 상기 환원제가 수소화 리튬알루미늄(LiAlH₄), 소듐 보로하이드라이드(NaBH₄), 리튬 보로하이드라이드(LiBH₄) 및 디보란(B₂H₆)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0041] 또한, 상기 산화방지제의 제조방법이 -50 내지 70 °C의 온도에서 수행될 수 있다.

[0042] 또한, 상기 환원제가 상기 구조식 11로 표시되는 화합물 100 몰을 기준으로 25 내지 400 몰 포함할 수 있다.

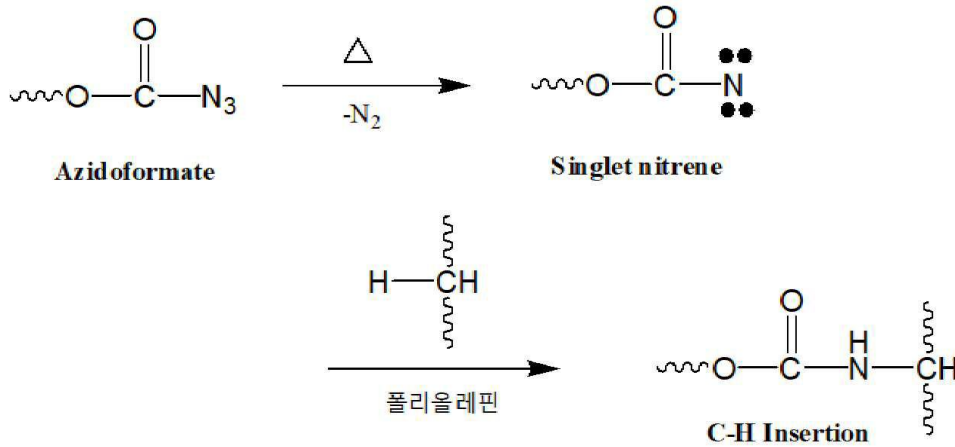
[0043] 또한, 상기 구조식 13으로 표시되는 화합물이 상기 구조식 12로 표시되는 화합물 100 몰을 기준으로 10 내지 100 몰 포함할 수 있다.

[0044] 또한, 상기 알칼리금속 아지드가 상기 구조식 14로 표시되는 화합물 100 몰을 기준으로 50 내지 400 몰 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, 사슬의 어느 하나의 말단에 아지도 포르메이트기()를 갖고 상기 사슬의 다른 하나의 말단에 페놀 유도체 잔기를 갖는 산화방지제와 폴리올레핀을 혼합하여 반응시켜 안정화된 폴리올레핀을 제조하는 단계;를 포함하는 안정화된 폴리올레핀의 제조방법이 제공된다.

[0046] 또한, 상기 반응이 C-H 삽입 반응으로 수행되고, 상기 C-H 삽입 반응이 아래 반응식 4와 같이 같이 아지도포메이트의 질소가 싱글렛 나이트렌(singlet nitrene)이 되고, 상기 싱글렛 나이트렌이 폴리올레핀의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합되는 것일 수 있다.

[0047] [반응식 4]



[0048]

[0049] 또한, 상기 산화방지제가 상기 폴리올레핀과 상기 산화방지제의 합 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 20 중량부 포함할 수 있다.

[0050] 또한, 상기 반응이 50 내지 300 °C의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0051] 본 발명의 산화방지제는 사슬의 어느 하나의 말단에 아지도 포르메이트기()를 갖고 상기 사슬의 다른 하나의 말단에 페놀 유도체 잔기를 가짐으로써 고분자와 공유결합을 형성하여 고분자 내 산화방지제의 휘발성을 줄이고 수지와와의 상용성과 분산성을 유지할 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명의 산화방지제가 공유결합된 고분자는 열적 안정성이 향상되는 효과가 있다.

[0053] 또한, 본 발명의 산화방지제는 기존 고분자에 용융 혼합만으로 바로 기능성 부여가 가능하기 때문에, 공유결합형 산화방지제라 할지라도 새로운 고분자를 중합하는 기술이나 반응기가 필요하지 않으며, 도입될 기능성기의 양을 비교적 간단하게 조절할 수 있다.

[0054] 또한, 본 발명의 산화방지제가 촉매나 용매 사용 없이 대상 고분자 사슬에 C-H 삽입 반응을 통하여 결합되어 반응시간이 짧고 연속적인 용융상 공정이 적용 가능하여 간단하면서도 높은 경제성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0055] 이 도면들은 본 발명의 예시적인 실시예를 설명하는데 참조하기 위함으므로, 본 발명의 기술적 사상을 첨부한 도면에 한정해서 해석하여서는 아니 된다.

도 1a는 제조예 1에 따라 제조된 OH-AO의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 1b는 제조예 1에 따라 제조된 OH-AO의 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 1c는 제조예 1에 따라 제조된 OH-AO의 ¹³C-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 2a는 제조예 2에 따라 제조된 CF-AO의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 2b는 제조예 2에 따라 제조된 CF-AO의 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3a는 실시예 1에 따라 제조된 AF-AO의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

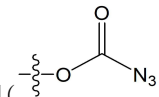
도 3b는 실시예 1에 따라 제조된 AF-AO의 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 폴리프로필렌, 실시예 2 및 메탄올 침전 처리한 실시예 2의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 폴리프로필렌, 실시예 2 및 비교예 2의 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다.

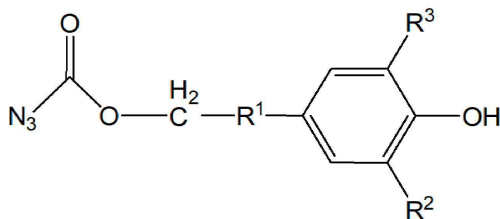
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [0057] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0058] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0059] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0060] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0062] 이하, 본 발명의 유기물에 공유결합으로 연결되는 산화방지제 및 그의 제조방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0064] 사슬의 어느 하나의 말단에 아지도 포르메이트기()를 갖고 상기 사슬의 다른 하나의 말단에 페놀 유도체 잔기를 갖는 산화방지제를 제공한다.

[0065] 또한, 상기 산화방지제가 아래 구조식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0066] [구조식 1]



- [0067]
- [0068] 상기 구조식 1에서,
- [0069] R¹은 원자가 결합 또는 C1 내지 C30의 알킬렌기이고,
- [0070] R² 및 R³은 서로 같거나 다르고, 각각 수소원자 또는 C1 내지 C30의 알킬기이다.

[0071] 또한, 상기 페놀의 유도체가 2-메틸페놀, 3-메틸페놀, 2,6-디메틸페놀, 2-에틸페놀, 3-에틸페놀, 2,6-에틸페놀, 2-부틸페놀, 3-부틸페놀, 2,6-부틸페놀, 2-sec-부틸페놀, 3-sec-부틸페놀, 2,6-di-sec-부틸페놀, 2-tert-부틸페놀, 3-tert-부틸페놀, 2,6-di-tert-부틸페놀, 2-이소프로필페놀, 3-이소프로필페놀, 2,6-디이소프로필페놀, 2-이소부틸페놀, 3-이소부틸페놀, 2,6-디이소부틸페놀, 2-메틸-6-에틸페놀, 2-메틸-6-이소프로필페놀, 2-메틸-6-부틸페놀, 2-메틸-6-sec-부틸페놀, 2-메틸-6-tert-부틸페놀, 2-메틸-6-이소부틸페놀, 2-에틸-6-에틸페놀, 2-에틸-6-이소프로필페놀, 2-에틸-6-부틸페놀, 2-에틸-6-sec-부틸페놀, 2-에틸-6-tert-부틸페놀, 2-에틸-6-이소부

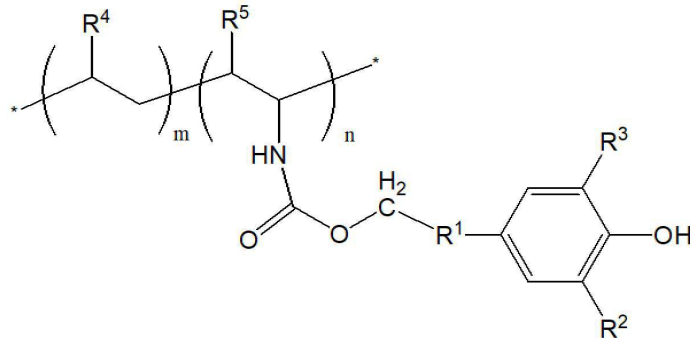
틸페놀, 2-부틸-6-에틸페놀, 2-부틸-6-이소프로필페놀, 2-부틸-6-부틸페놀, 2-부틸-6-sec-부틸페놀, 2-부틸-6-tert-부틸페놀 및 2-부틸-6-이소부틸페놀로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 2,6-di-tert-부틸페놀을 포함할 수 있다.

[0073] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면, 폴리올레핀 및 상기 산화방지제가 공유결합한 안정화된 폴리올레핀이 제공된다.

[0074] 또한, 상기 산화방지제의 아지드(-N₃)는 질소(N₂)가 빠지면서 상기 폴리올레핀의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합한 것일 수 있다.

[0075] 또한, 상기 안정화된 폴리올레핀이 아래 구조식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0076] [구조식 2]



[0077]

[0078] 상기 구조식 2에서,

[0079] R¹은 원자가 결합 또는 C1 내지 C30의 알킬렌기이고,

[0080] R² 및 R³은 서로 같거나 다르고, 각각 수소원자 또는 C1 내지 C30의 알킬기이고,

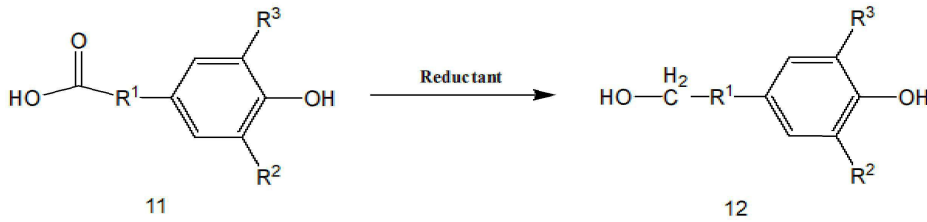
[0081] R⁴ 및 R⁵는 서로 같거나 다르고, 각각 수소원자 또는 C1 내지 C30의 알킬기이고,

[0082] m 및 n은 각각 독립적으로 반복단위의 반복수이다.

[0083] 또한, 상기 폴리올레핀이 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자 폴리에틸렌, 폴리1-부텐, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 폴리이소프렌, 폴리이소부틸렌, 폴리클로로프렌, 폴리1-펜텐, 폴리이소펜텐, 폴리1-헥센, 폴리1-헵텐, 폴리이소헵텐, 폴리1-노넨, 폴리1-데켄, 폴리비닐시클로헥산, 폴리터부틸에틸렌, 폴리다이엔, 에틸렌-α-올레핀 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPR), 에틸렌-프로필렌-다이엔 러버(EPDM), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체(SBS), 스티렌 부타디엔 러버(SBR, styrene butadiene rubber), 입체규칙성 스티렌 부타디엔 러버(stereospecific SBR, stereospecific styrene butadiene rubber), 스티렌 부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리클로로프렌 러버(CR, polychloroprene rubber), 시스-클로로부타디엔 러버(cis-chlorobutadiene rubber), 아크릴로니트릴 부타디엔 러버(NBR, acrylonitrile butadiene rubber), 부타디엔 러버(BR, butadiene rubber), 이소프렌 러버(IR, isoprene rubber), 이소부틸렌 이소프렌 러버(IIR, isobutylene isoprene rubber, butyl rubber) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

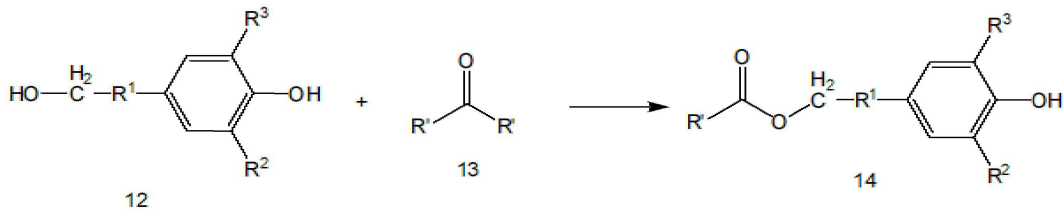
[0085] 본 발명은 (a) 반응식 1에 따라 구조식 11로 표시되는 화합물과 환원제를 반응시켜 구조식 12로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; (b) 반응식 2에 따라 상기 구조식 12로 표시되는 화합물과 구조식 13으로 표시되는 화합물을 반응시켜 구조식 14로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 (c) 반응식 3에 따라 상기 구조식 14로 표시되는 화합물과 구조식 15로 표시되는 알칼리금속 아지드를 반응시켜 구조식 1로 표시되는 산화방지제를 제조하는 단계;를 포함하는 산화방지제의 제조방법을 제공한다.

[0086] [반응식 1]



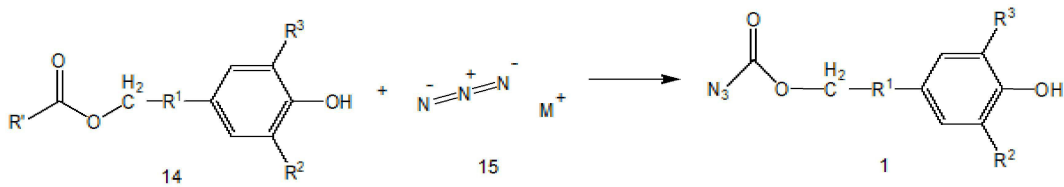
[0087]

[0088] [반응식 2]



[0089]

[0090] [반응식 3]

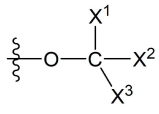


[0091]

[0092] 상기 반응식 1 내지 3에서,

[0093] R¹은 원자가 결합 또는 C1 내지 C30의 알킬렌기이고,

[0094] R² 및 R³은 서로 같거나 다르고, 각각 수소원자 또는 C1 내지 C30의 알킬기이고,

[0095] R¹은 서로 같거나 다르고, 각각 할로젠 원자, , C1 내지 C12의 할로알킬기 또는 C6 내지 C30의 아릴옥시기이고,

[0096] X¹ 내지 X³은 서로 같거나 다르고, 각각 할로젠 원자이고,

[0097] M은 알칼리금속이다.

[0098] 상기 할로젠 원자가 불소원자, 염소원자, 브롬원자 또는 요오드 원자이고, 바람직하게는 염소원자이다.

[0099] 상기 구조식 13으로 표시되는 화합물은 포스겐(phosgene), 트리포스겐(triphosgene) 및 디페닐 카보네이트(diphenyl carbonate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 트리포스겐을 포함할 수 있다.

[0100] 또한, 상기 환원제가 수소화 리튬알루미늄(LiAlH₄), 소듐 보로하이드라이드(NaBH₄), 리튬 보로하이드라이드(LiBH₄) 및 디보란(B₂H₆)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 수소화 리튬알루미늄을 포함할 수 있다.

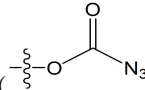
[0101] 또한, 상기 산화방지제의 제조방법이 -50 내지 70 °C의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 -20 내지 25 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 산화방지제의 제조방법이 -50 °C 미만의 온도에서 수행될 경우 각 단계의 반응이 진행되지 않아 구조식 1로 표시되는 산화방지제를 합성하기 어려우므로 바람직하지 않고, 70 °C를 초과할 경우 부산물이 형성될 수 있어 바람직하지 않다.

[0102] 또한, 상기 환원제가 상기 구조식 11로 표시되는 화합물 100 몰을 기준으로 25 내지 400 몰 포함할 수 있다. 상

기 환원제가 25 몰 미만으로 포함될 경우 상기 구조식 11로 표시되는 화합물의 산화가 잘 진행되지 않아 상기 구조식 12로 표시되는 화합물의 생성 수율이 떨어지므로 바람직하지 않고, 400 몰을 초과할 경우 필요 이상으로 과다하게 투입되어 경제적으로 비효율적이므로 바람직하지 않다

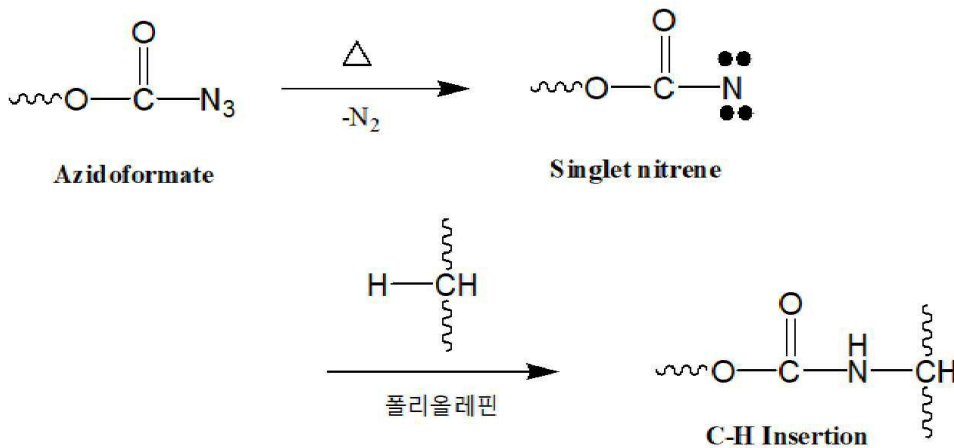
[0103] 또한, 상기 구조식 13으로 표시되는 화합물이 상기 구조식 12로 표시되는 화합물 100 몰을 기준으로 10 내지 100 몰 포함할 수 있다. 상기 구조식 13으로 표시되는 화합물이 10 몰 미만으로 포함될 경우 상기 구조식 14로 표시되는 화합물의 생성 수율이 떨어지므로 바람직하지 않고, 100 몰을 초과할 경우 필요 이상으로 과다하게 투입되어 경제적으로 비효율적이므로 바람직하지 않다.

[0104] 또한, 상기 알칼리금속 아지드가 상기 구조식 14로 표시되는 화합물 100 몰을 기준으로 50 내지 400 몰 포함할 수 있다. 상기 알칼리금속 아지드가 50 몰 미만으로 포함될 경우 상기 구조식 1로 표시되는 화합물(산화방지제)의 생성 수율이 떨어지므로 바람직하지 않고, 400 몰을 초과할 경우 필요 이상으로 과다하게 투입되어 경제적으로 비효율적이므로 바람직하지 않다.

[0106] 본 발명은 사슬의 어느 하나의 말단에 아지도 포르메이트기()를 갖고 상기 사슬의 다른 하나의 말단에 페놀 유도체 잔기를 갖는 산화방지제와 폴리올레핀을 혼합하여 반응시켜 안정화된 폴리올레핀을 제조하는 단계;를 포함하는 안정화된 폴리올레핀의 제조방법을 제공한다.

[0107] 또한, 상기 반응이 C-H 삽입 반응으로 수행되고, 상기 C-H 삽입 반응이 아래 반응식 4와 같이 같이 아지도포메이트의 질소가 싱글렛 나이트렌(singlet nitrene)이 되고, 상기 싱글렛 나이트렌이 폴리올레핀의 C-H 결합의 수소와 치환되어 공유결합되는 것일 수 있다.

[0108] [반응식 4]



[0109]

[0110] 또한, 상기 산화방지제가 상기 폴리올레핀과 상기 산화방지제의 합 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 20 중량부 포함할 수 있다. 상기 산화방지제가 0.1 중량부 미만으로 포함될 경우 산화방지제를 포함함으로써 발생하는 효과(고분자의 안정성)가 미미하여 바람직하지 않고, 20 중량부를 포함할 경우 상기 산화방지제가 과다하게 상기 폴리올레핀과 가교되어 상기 폴리올레핀의 특성을 떨어트릴 수 있어 바람직하지 않다.

[0111] 또한, 상기 반응이 50 내지 300 °C의 온도에서 수행되는 것일 수 있고, 바람직하게는 80 내지 250 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 반응이 50 °C 미만의 온도에서 수행될 경우 산화방지제의 아지도 포르메이트기가 분해하지 않아 C-H 삽입 반응이 일어나지 않아 본 발명의 산화방지제가 폴리올레핀에 공유결합함으로써 발생하는 효과(분산성 및 안정성)가 나타나지 않아 바람직하지 않고, 300 °C를 초과할 경우 폴리올레핀이 산화반응으로 분해변성되거나 아지도 포르메이트기의 분해가 빠르게 일어나 니트렌-니트렌 반응을 일으켜 반응에 참여하는 반응기 수가 줄어 온도 상승에 따른 효과가 미미하여 바람직하지 않다.

[0113] [실시예]

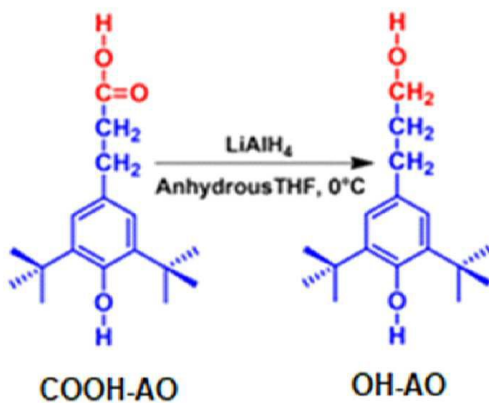
[0114] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0116] 제조예 1: 2,6-di-tert-butyl-4-(3-hydroxypropyl)phenol(OH-AO) 합성

[0117] 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic Acid(COOH-AO, >98 %)는 TCI(Japan)에서 구매하였다. 질소 하에서 lithium aluminum hydride(0.607 g, 16 mmol)을 anhydrous tetrahydrofuran(THF, 10 mL)에 용해시키고 0 °C에서 교반시켰다. Anhydrous THF(10 mL)에 용해시킨 COOH-AO(2.228 g, 8 mmol)를 LiAlH₄ 용액에 30분간 한 방울씩 천천히 첨가해주고, 0 °C에서 4 시간 동안 반응시켰다. Thin Layer Chromatography(TLC)를 통해 반응의 진행과정을 관찰하였다. 4 시간 후, 반응 혼합물은 ammonium chloride(NH₄Cl) 포화수용액(20 mL)과 ethyl acetate(AcOEt, 10 mL)를 사용하여 quenching 되었다. 유기층을 분리하고, hydrogen chloride(HCl)을 묽힌 수용액을 넣어 약산성으로 만들었다. 그 후, 남은 혼합물을 diethyl ether(3 x 40 mL)로 추출하였다. NaCl 포화수용액(brine)을 넣어 유기 ether 층을 분리하여 추출한 후, anhydrous magnesium sulfate(MgSO₄)로 건조하고, 회전증발농축기로 용매를 증발시켜 oily crude product를 얻었다. 이렇게 얻어진 결과물을 n-hexane에 용해시킨 후, 재결정화 시켜 흰색 고체 결정인 OH-AO를 얻었다(1.716 g, yield 84%).

[0118] 상기 제조예 1의 반응식을 아래 반응식 5에 나타내었다.

[0119] [반응식 5]



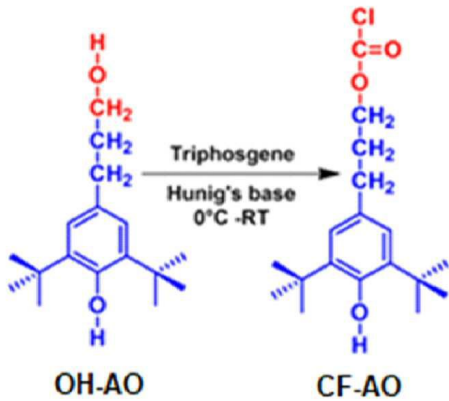
[0120]

[0122] 제조예 2: 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl chloroformate(CF-AO) 합성

[0123] Dichloromethane(CH₂Cl₂, 10 mL)에 상기 제조예 1에 따라 제조된 OH-AO(2.212 g, 8 mmol)을 녹인 용액에 diisopropylethylamine(1.034 g, 8 mmol)을 첨가한 후, 0 °C, 질소 하에서 교반시켰다. 5분 후, 반응 혼합물에 triphosgene(1.187 g, 4 mmol)을 첨가한 뒤 0 °C에서 1시간 정도 교반시키고, 상온에서 밤새 교반시켰다. TLC를 통해 반응의 진행과정을 관찰하였다. 반응 후, 차가운 물로 quenching 하고 CH₂Cl₂(3 x 40 mL)로 추출하였다. CH₂Cl₂ 층은 DI-water(10 mL)와 brine(5 mL)으로 세척하고, anhydrous MgSO₄를 사용해 건조시킨 후, 회전증발농축기를 통해 용매를 제거해주었다. 얻어진 결과물은 AcOEt : hexane (1 : 10)을 사용하여 column chromatography를 통해 정제하고, 무색 오일 형태의 CF-AO를 얻었다(2.248 g, yield 86%).

[0124] 상기 제조예 2의 반응식을 아래 반응식 6에 나타내었다.

[0125] [반응식 6]



[0126]

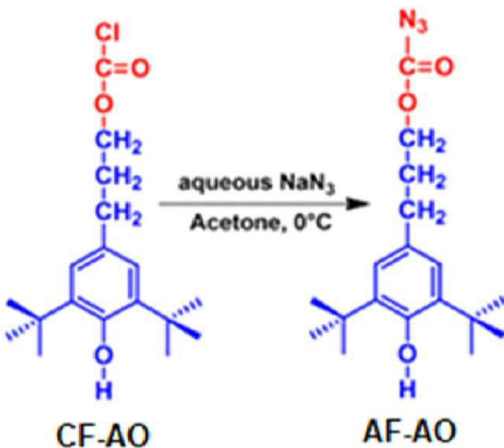
[0128] 산화방지제 제조

[0129] 실시예 1: 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl azidoformate(AF-AO) 합성

[0130] Acetone(15 ml)에 상기 제조예 2에 따라 제조된 CF-AO(2.614 g, 8 mmol)을 녹인 용액에 DI-water(5 ml)에 녹인 sodium azide(1.042 g, 16 mmol) 용액을 0 °C 에서 한 방울씩 첨가하였다. 반응 혼합물은 0 °C에서 2시간 동안 교반시켰다. TLC를 통해 반응이 끝난 것을 확인한 후, acetone을 증발시키고 증류수(20 ml)로 희석시켜 주었다. 반응 혼합물을 ethyl acetate(3 x 30 ml)로 추출하였고, 유기층은 물과 brine(5 ml)로 세척하여 주었다. Anhydrous MgSO₄로 건조시키고, 용매(AcOEt)를 감압 하에서 증발시켜 노란색 오일 형태의 AF-AO를 얻었다(yield 100%).

[0131] 상기 실시예 1의 반응식을 아래 반응식 7에 나타내었다.

[0132] [반응식 7]



[0133]

[0135] 안정화된 폴리프로필렌 제조

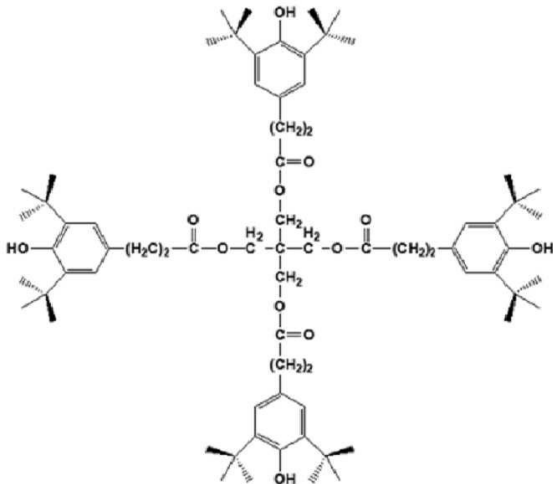
[0136] 실시예 2

[0137] 실시예 1에 따라 제조된 AF-AO(0.304 g)와 polypropylene(PP, HU300, 한화토탈, 37.696 g)을 internal melt mixer (Brabender Plasticorder 50 EHT)를 사용하여 175 °C에서 10분 간 50 rpm으로 reactive melt mixing 하고, 실온으로 냉각시켜 실시예 2를 제조하였다.

[0139] 비교예 1

[0140] Ethanox®310을 비교예 1로 사용하였다. 상기 Ethanox®310은 아래 구조식 3으로 표시되는 화합물이다.

[0141] [구조식 3]



[0142]

[0144] 비교예 2

[0145] Ethanox®310(비교예 1)(0.268 g)과 PP (37.732 g)를 Brabender melt mixer에서 175 °C에서 10분 간 50 rpm으로 blending 하고, 실온으로 냉각시켜 비교예 2를 제조하였다.

[0147] 상기 실시예 2와 비교예 2의 폴리프로필렌과 산화방지제의 배합표를 아래 표 1에 정리하여 나타내었다.

표 1

구분	PP (g)	산화방지제				Total (g)
		명칭	g	wt %	mmol	
실시예 2 (UA00.8)	37.696	실시예 1 (AF-AO)	0.304	0.8	0.912	38
비교예 2(UE0.7)	37.732	비교예 1 (Ethanox®310)	0.268	0.7	0.228	38

[0150] AF-AO의 히드록시 페닐(hydroxyl phenyl, HP) group은 1개이고 Ethanox®310의 HP group은 4개 존재하기 때문에 화학적 의미의 비교를 위해, HP 그룹의 몰수를 AF-AO는 0.912 mmol, Ethanox®310는 0.912의 1/4배인 0.228 mmol로 맞추어 진행하였다.

[0151]

[0152] [시험예]

[0153] 시험예 1: 산화방지제(AF-AO)의 합성 확인

[0154] 시험예 1-1: OH-AO의 합성 확인

[0155] 도 1a는 제조예 1에 따라 제조된 OH-AO의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 1b는 제조예 1에 따라 제조된 OH-AO의 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 1c는 제조예 1에 따라 제조된 OH-AO의 ¹³C-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0156] 도 1a의 FT-IR에서 1706 cm⁻¹ 부근 신축진동이 나타나지 않는 것으로 보아, COOH-AO에 있는 carbonyl group이 사라진 것을 확인할 수 있다. 그리고 3630 cm⁻¹에서 aromatic OH의 진동, 3434 cm⁻¹에서 aliphatic OH의 진동 및 2975 cm⁻¹에서 Ar-CH의 진동을 관찰할 수 있다.

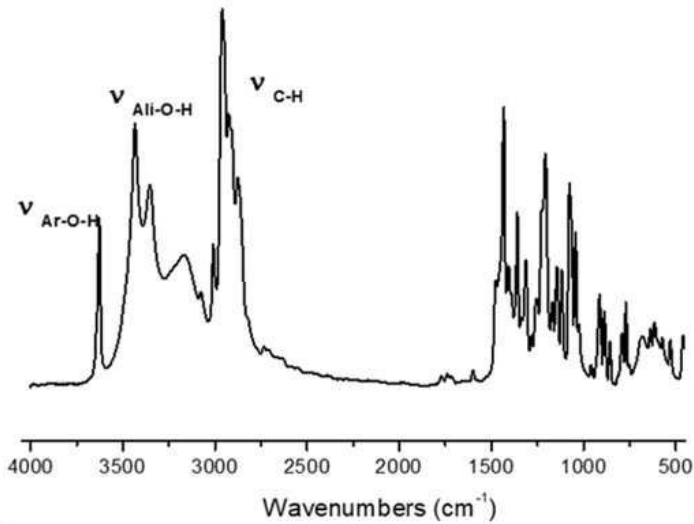
[0157] 도 1b의 ¹H-NMR에서 3.42 내지 3.37 ppm, 2.48 내지 2.45 ppm, 1.68 내지 1.63 ppm은 각각 aliphatic 영역의 CH₂, CH₂, CH₂ 그룹 양성자를 나타냈으며, 4.44 내지 4.42 ppm에서 aliphatic OH의 양성자의 triplet 신호를 관찰할 수 있다.

- [0158] 도 1c의 ^{13}C -NMR에서는 carbonyl carbon에 해당하는 174.4 ppm의 신호가 사라짐을 확인할 수 있다.
- [0159] 따라서, 도 1a 내지 1c에 따르면, OH-AO이 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다.
- [0160] 시험예 1-2: CF-AO의 합성 확인
- [0161] 도 2a는 제조예 2에 따라 제조된 CF-AO의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 2b는 제조예 2에 따라 제조된 CF-AO의 ^1H -NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [0162] 도 2a에서, 1779 cm^{-1} 의 carbonyl group 신축 진동과 3638 cm^{-1} 의 aromatic OH group의 신축진동이 나타난 것을 확인할 수 있다.
- [0163] 도 2b의 ^1H -NMR에서 6.74 ppm에서 aromatic OH의 singlet이 나타난 것을 통해 hindered phenol chloroformate(CF-AO)의 형성을 확인하였고, 남은 모든 양성자 신호는 예상 영역에서 나타났다. 또한, 도 2b에서 COOH-AO의 aliphatic OH 양성자에 해당하는 4.44 ppm의 triplet peak가 사라진 것을 확인하였다.
- [0164] 따라서, 도 2a 및 2b에 따르면, OH-AO로부터 CF-AO가 성공적으로 합성된 것을 확인할 수 있다.
- [0165] 시험예 1-3: AF-AO의 합성 확인
- [0166] 도 3a는 실시예 1에 따라 제조된 AF-AO의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 3b는 실시예 1에 따라 제조된 AF-AO의 ^1H -NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [0167] 도 3a에서, 3642 cm^{-1} 의 aromatic OH 신축진동, 2957 cm^{-1} 의 Ar-CH 신축진동, 2186 cm^{-1} 의 azide 신축진동 및 1730 cm^{-1} 의 carbonyl group 신축진동을 관찰할 수 있다. 특히, 도 3a의 2186 cm^{-1} absorption peak는 AF-AO의 azide functional group을 나타내는 중요한 신호이다.
- [0168] 도 3b를 참고하면, ^1H -NMR 신호 또한 예상 영역에서 나타난 것을 확인할 수 있다.
- [0169] 따라서, 도 3a 및 3b에 따르면, CF-AO로부터 AF-AO가 성공적으로 합성된 것을 확인할 수 있다.
- [0171] 시험예 2: PP와 산화방지제의 공유결합 형성 확인
- [0172] 도 4는 폴리프로필렌(HU300), 실시예 2(UA00.8) 및 메탄올 침전 처리한 실시예 2(UA00.8(P))의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [0173] 도 4에 따르면, 실시예 2(UA00.8)에서 1700 cm^{-1} 부근 carbonyl 신축진동을 관찰할 수 있었으며, 2200 cm^{-1} 부근 azide 진동은 사라진 것으로 보아, azidoformate기의 열분해 반응이 일어난 것을 확인할 수 있다.
- [0174] 실시예 2에서 폴리프로필렌과 산화방지제가 단순 blending인지 C-H 삽입 반응이 일어나 공유결합이 생겼는지 여부를 확인하기 위해, 실시예 1의 산화방지제(AF-AO)가 methanol에 녹는 것을 확인하고 실시예 2(UA00.8)를 xylene($137\text{ }^\circ\text{C}$)에 녹인 후, methanol에 침전시킨 후 $43\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 건조시켜 UA00.8(P)를 얻었다.
- [0175] 상기 메탄올 침전 처리한 실시예 2(UA00.8(P))에서도 1700 cm^{-1} 부근 carbonyl 신축진동을 관찰할 수 있다.
- [0176] 따라서, 본 발명에 따른 산화방지제(AF-AO)가 폴리프로필렌과 물리적 혼합이 아닌 화학적으로 공유결합되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0178] 시험예 3: 산화방지제를 포함하는 폴리프로필렌의 열적 안정화 특성 확인
- [0179] 도 5는 폴리프로필렌(HU300), 실시예 2(UA00.8) 및 비교예 2(UA0.7)의 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다. 상세하게는 산화방지제가 공유결합으로 연결된 샘플의 열적 안정화 특성이 향상되었는지 확인하기 위해, PP(HU300)를 일반 산화방지제인 Ethanox®310와 혼합한 비교예 2(UE0.7)와, 실시예 1(AF-AO)과 reactive melt mixing한 실시예 2(UA00.8)의 TGA를 측정하여 비교하였다.
- [0180] 도 5에 따르면, 일반 PP(HU300)의 경우 $367\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5 wt% loss가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 또한, Ethanox®310을 blending한 비교예 2(UE0.7)의 경우 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 실시예 1(AF-AO)과 reactive melt mixing한 실시예 2(UA00.8)의 경우 $410\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5 wt% loss가 일어나는 것을 관찰할 수 있다.

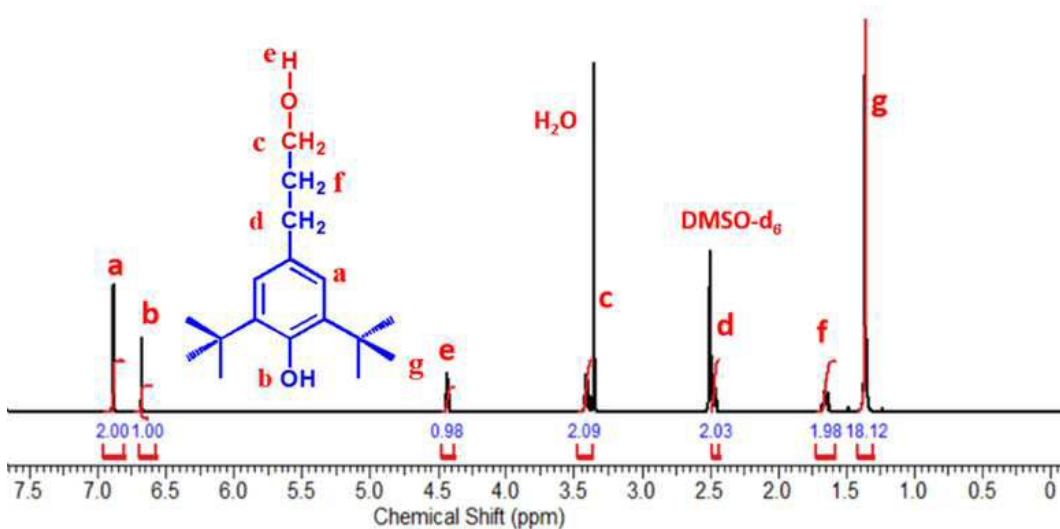
- [0181] 5 wt% loss가 일어나는 것을 기준으로 할 때, 비교예 2(UE0.7)의 경우 기존 PP보다 33 °C 높은 온도까지 견딜 수 있었고, 실시예 2(UA00.8)는 비교예 2(UE0.7)보다는 10 °C 더 높은 온도, PP(HU300) 보다는 43 °C 높은 온도까지 안정화되는 것을 확인하였다.
- [0182] 따라서 PP에 AF-A0가 삽입된 실시예 2(UA00.8)가 PP나 PP에 Ethanox®310를 blending 한 비교예 2(UE0.7) 보다 더 높은 열적 안정화 효과를 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0183] 본 발명의 산화방지제는 비교적 높은 열적 특성을 가짐과 동시에 고분자 매트릭스에 공유결합으로 삽입되어 산화방지제의 휘발성 또한 방지되는 장점을 가지고 있다.
- [0185] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

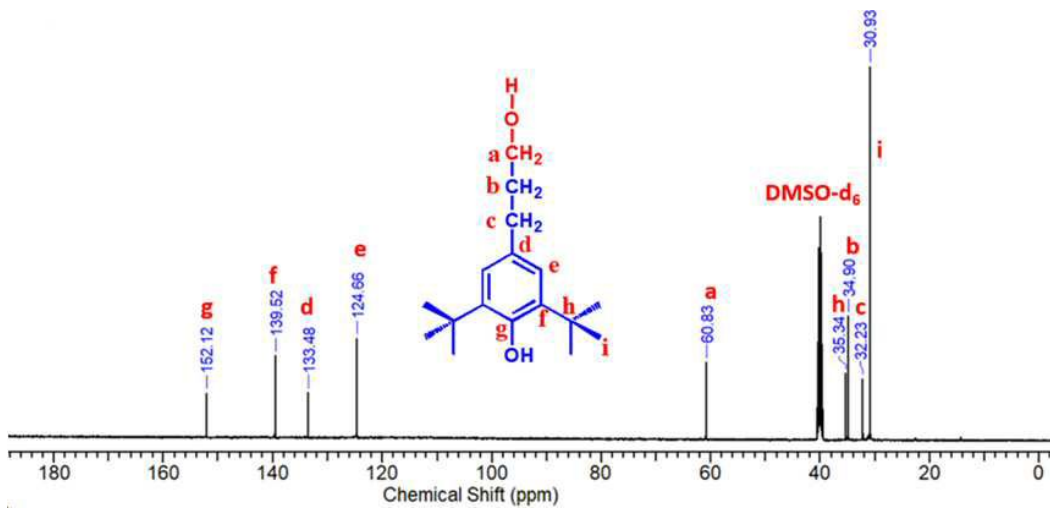
도면1a



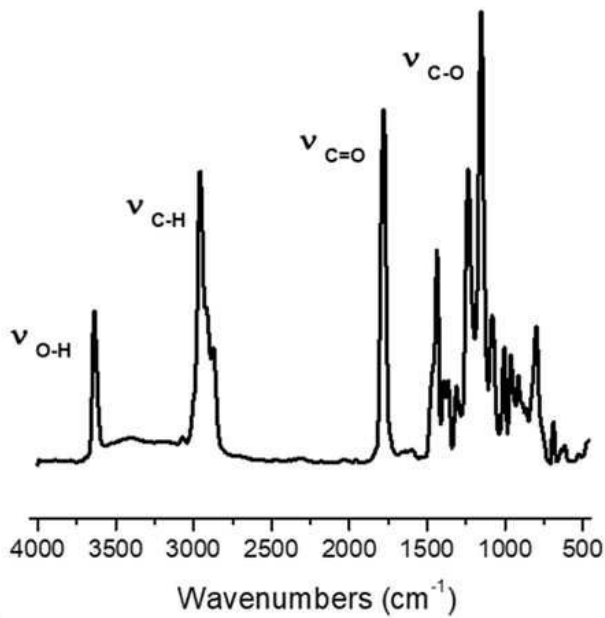
도면1b



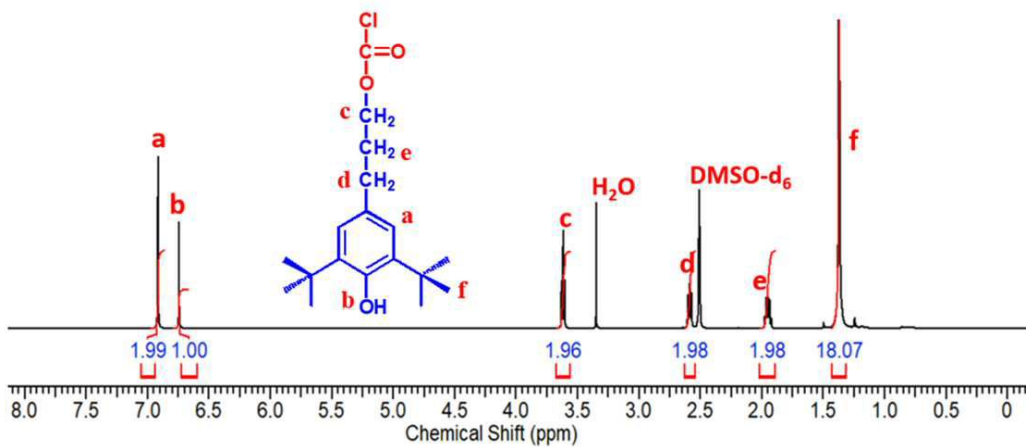
도면1c



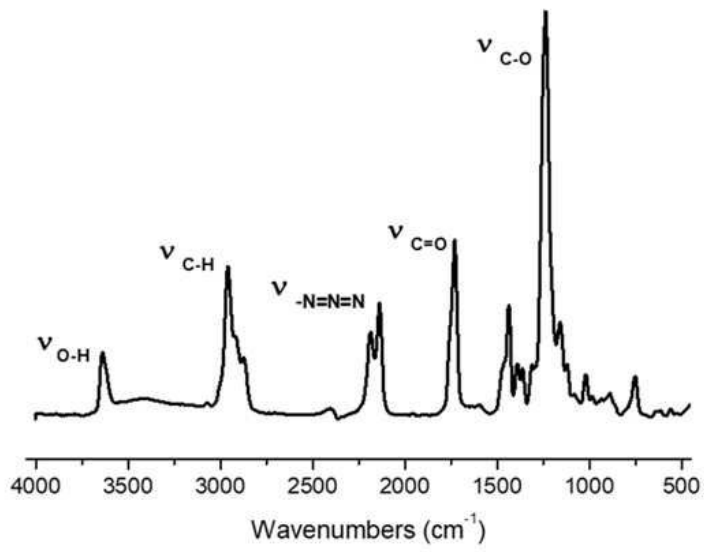
도면2a



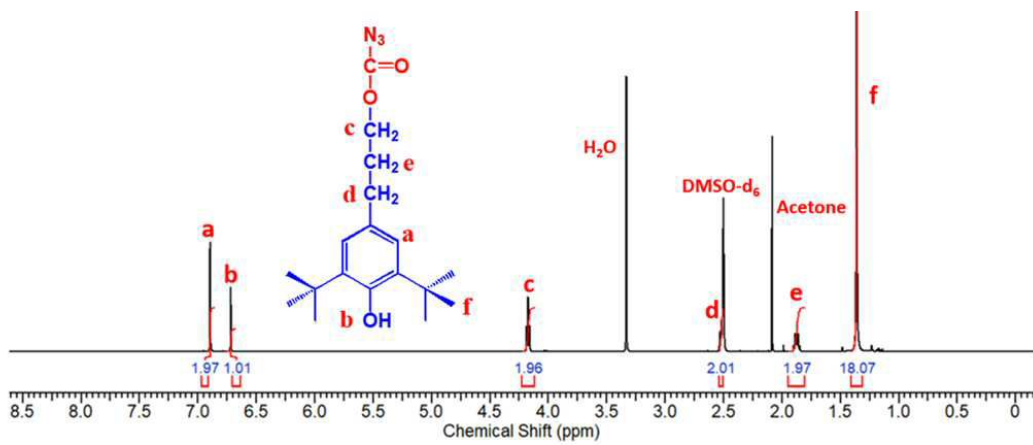
도면2b



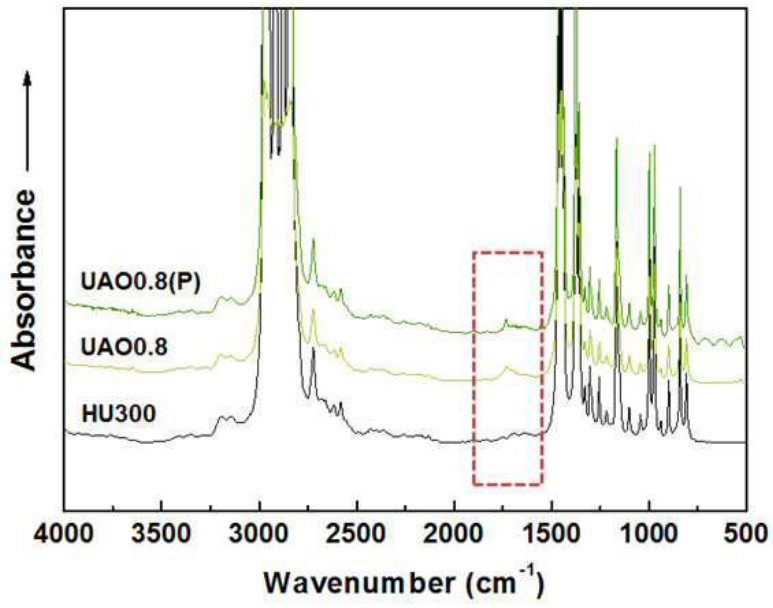
도면3a



도면3b



도면4



도면5

