

제목 : 산화방지제의 기술적 적용

송원산업주식회사 중앙연구소

김 상 하

- 서론

유기계고분자(organic polymer)물질은 외부의 물리적 또는 화학적인 영향을 받아 물성변화를 일으킴으로써 고유의 성질을 상실하게 된다. 화학적으로 고분자 분해(polymer degradation)의 가장 큰 영향은 산화반응으로부터 비롯된다. 일반적으로 고분자물질은 산소와의 반응성이 약해 산화반응에 대하여 매우 안정하지만 가공시의 열을 받아 산화반응(thermooxidation)을 일으키거나 장기간 외부노출시 빛 에너지에 의한 광산화반응(photooxidation)이 개시됨으로써 분해(degradation) 과정으로 이어지게 된다. 이들 산화반응은 고분자물질내에 존재하는 소량의 불순물(미제거된 금속촉매등)이나 가공시 첨가되는 첨가제 또한 고분자에 구조적으로 존재하거나 산화반응중에 형성되는 발색단(chromophore)등에 의해 개시가 촉진되고 속도가 증가하며 따라서 고분자분해반응의 속도 또한 빨라지게 된다. 고분자의 가공이나 외부노출은 필연적이므로 이와 같은 산화분해반응을 최소화시키기 위하여 산화방지제의 첨가는 필수적이다.

본 장에서는 유기고분자물질의 산화분해반응 화학적인 과정 및 이에 대응하기 위한 산화방지 mechanism과 그 방법을 알아보고 현재까지 개발되어 상품화되어 있는 대표적인 산화방지제들의 적용 및 그 효과를 소개하고 앞으로의 개발방향 및 경향을 제시하고자 한다.

- 고분자의 산화분해반응

열이나 빛등을 에너지원으로 하여 진행되는 산화반응은 주로 고분자내의 탄소 수소 또는 탄소 탄소 결합이 활성화 되어 수소라디칼과 알킬라디칼이 형성됨으로써 개시되며 이후 라디칼반응메카니즘에 따라 연속적으로 진행된다.(그림 1) 열에 의한 산화반응은 단순히 화학결합이 끊어짐으로써 개시되지만 광분해반응은 화학결합의 직접분해(direct photo-dissociation)보다는 전자적인 들뜬상태(excited states)와 에너지전달(energy transfer)과정을 거치는 광물리적인 메카니즘(photophysical process)으로 설명된다. 대부분의 유기고분자들은 200-400nm의 파장범위내에서 최대흡수를 갖는다. 고분자내의 발색단이나 발색체들은 주로 구조적으로 원래 포함되어 있는 carbonyl groups, extended unsaturations를 비롯하여 부가적으로 생성 가능한 미제거된 고분자 합성촉매 잔유분과 같은 불순물 또한 compounding이나 fabrication과 같은 고온공정시 열에 의한 산화반응 결과물로 생성되는 hydroperoxides 및 oxygen-polymer charge transfer complexes들이다. 후자의 원인으로 발색단이나 발색체를 포함하지 않는 화학구조를 갖는 PP (polypropylene), PE(polyethylene) 따위의 hydrocarbon polymer 들도 일반적으로 200-

250nm의 범위에서 약한 흡수를 나타낸다. 라디칼산화반응의 반응속도결정단계(rate determining step)는 그림 1에서 전파의 두번째 단계인 peroxy radical이 새로운 고분자를 산화시키는 autooxidation인 것으로 알려져 있다. Autooxidation은 일정한 속도를 유지하는 것이 아니라 시작후, 가속(autoacceleration)과 이완(auto retardation) 단계를 거쳐 종결된다(그림 2). 산화반응속도는 각 고분자 고유의 화학적인 구조에 비례하며 삼차수소(tertiary proton)를 함유하는 PP, allylic proton을 가진 unsaturated hydrocarbons 및 ABS등이 산화분해과정에 민감하고, PE과 HOMO PS(polystyrene) 등은 상대적으로 산화에 강하다. 고분자물질들의 산화에 의한 물성변화는 주로 chain branching(cross linking)과 β-scission에 의해 얻어지는 분자량 재분배의 결과이다. 예를 들어 PP는 cross linking보다 chain scission이 쉽게 일어나서 산화가 진행됨에 따라 MI(melt flow index)가 증가하는 경향을 나타내며, PE(LDPE)는 chain scission보다 cross linking이 쉬워 MI의 감소현상을 나타낸다. 이것은 그림 3에서와 같이 각 고분자가 구조적으로 갖고 있는 2차 탄소결합과 3차 탄소 결합간의 반응성 차이에서 비롯된다. 고분자 기질(polymer matrix)에 존재하는 전이금속이온들은 hydroperoxide를 분해시켜 alkoxy radical을 만들거나 산소를 활성화시켜 고분자의 산화를 촉진시키는 촉매적인 역할을 담당한다(그림 4).

그림 1. Radical에 의한 고분자의 산화반응메카니즘

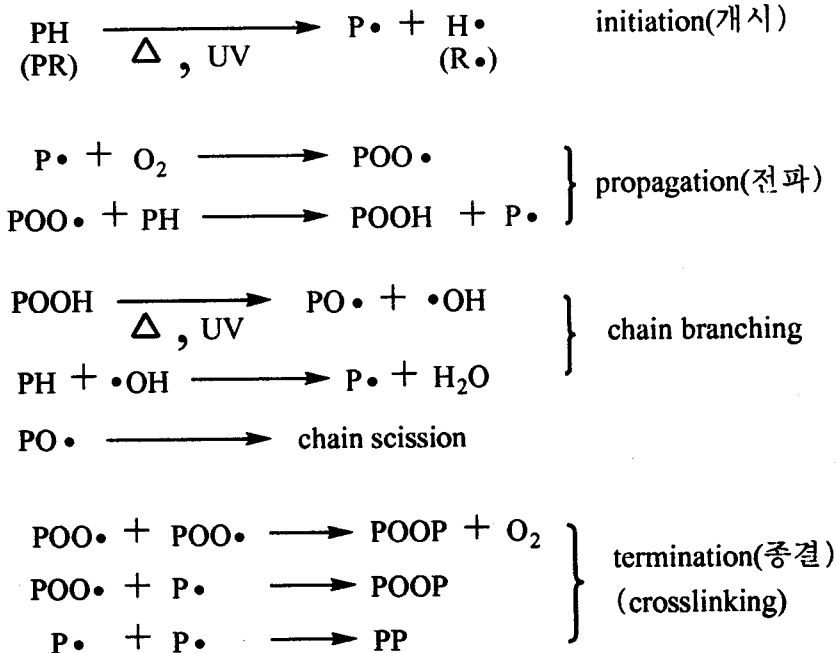


그림 2. PP의 Autooxidation

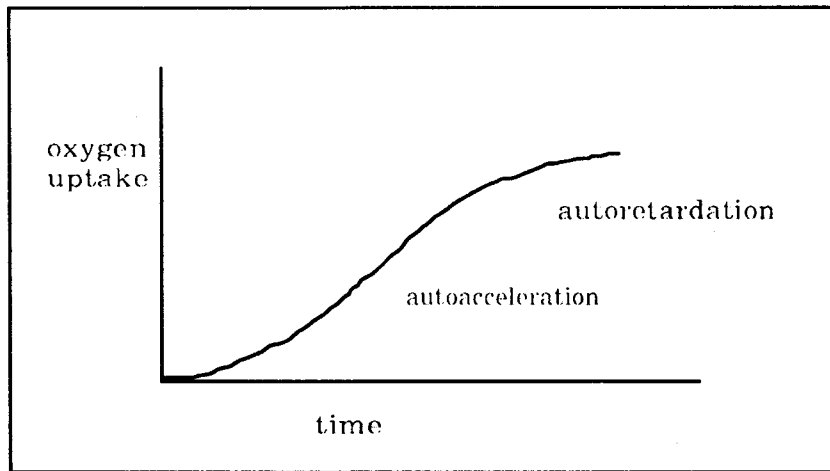
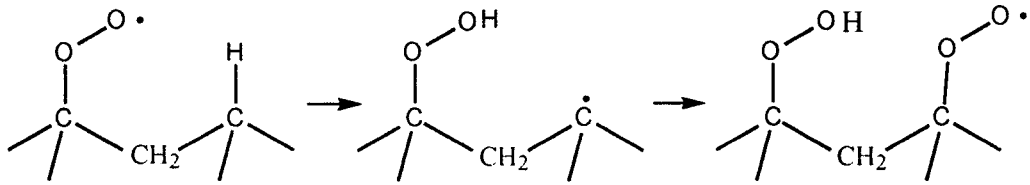
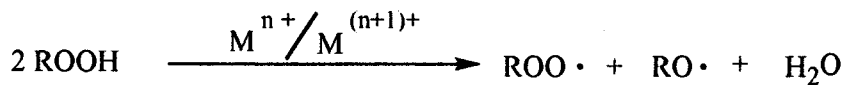
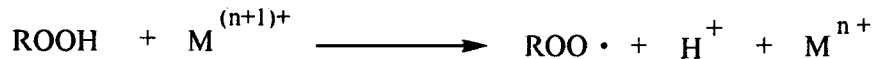
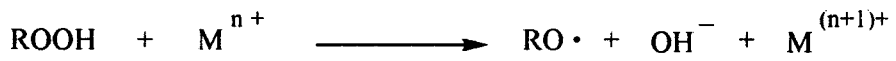


그림 4. 전이금속에 의한 라디칼 생성반응

Catalytic decomposition of hydroperoxide



* M = Cu, Co, Mn, Fe

Activation of oxygen

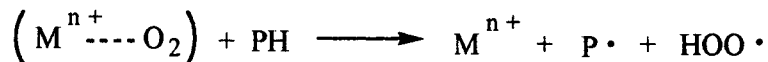
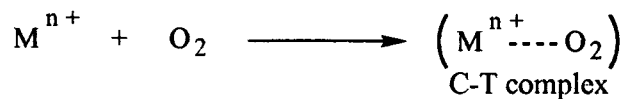
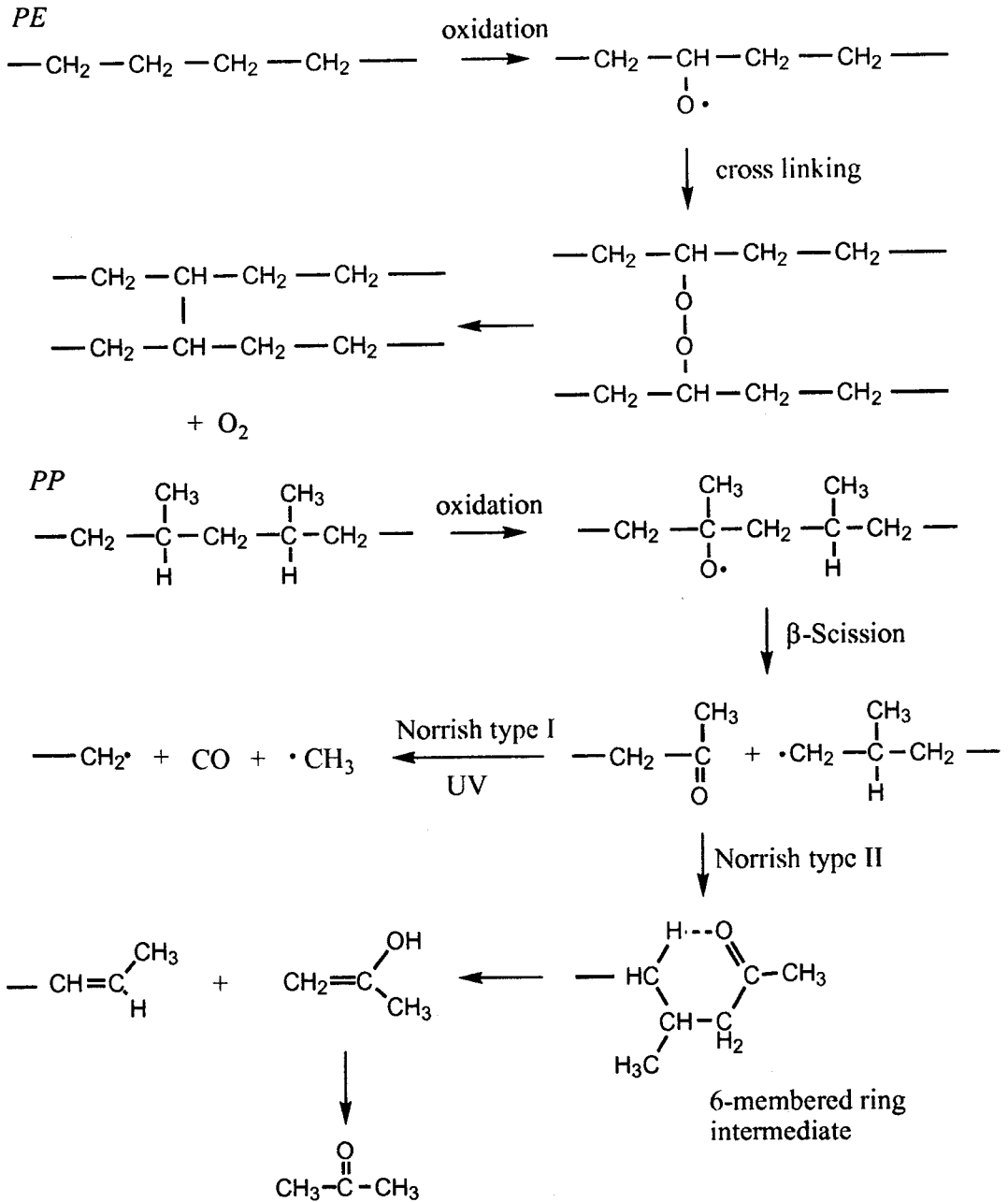


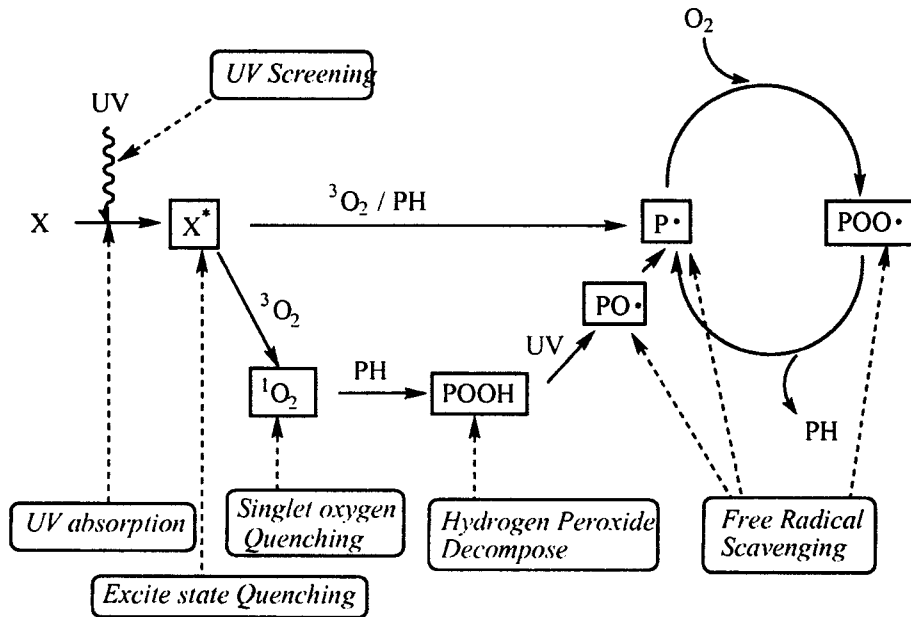
그림 3. PP와 HDPE의 산화반응



산화방지메카니즘 및 첨가제

고분자의 산화를 방지 또는 최소화하기 위하여는 열이나 빛과 같은 에너지를 차단하거나 고분자 제조시 불순물의 유입을 막거나 잔존물이 세기 또한 PE나 PP 와 같은 포화고분자(saturated hydrocarbon polymer)내의 불포화분의 생성억제등이 고려될 수 있으나 실제적으로 에너지원의 차단은 고분자 제조 및 사용에 있어서 불가능하며 나머지의 경우도 완벽하게 처리될 수 없으므로 산화반응은 필연적으로 발생한다. 그림 5에서와 같이 자외선이나 열을 흡수하여 라디칼을 형성하는 산화진행과정을 분류하여 각 단계의 특성에 맞게 작용하도록 산화방지제들도 분류된다.

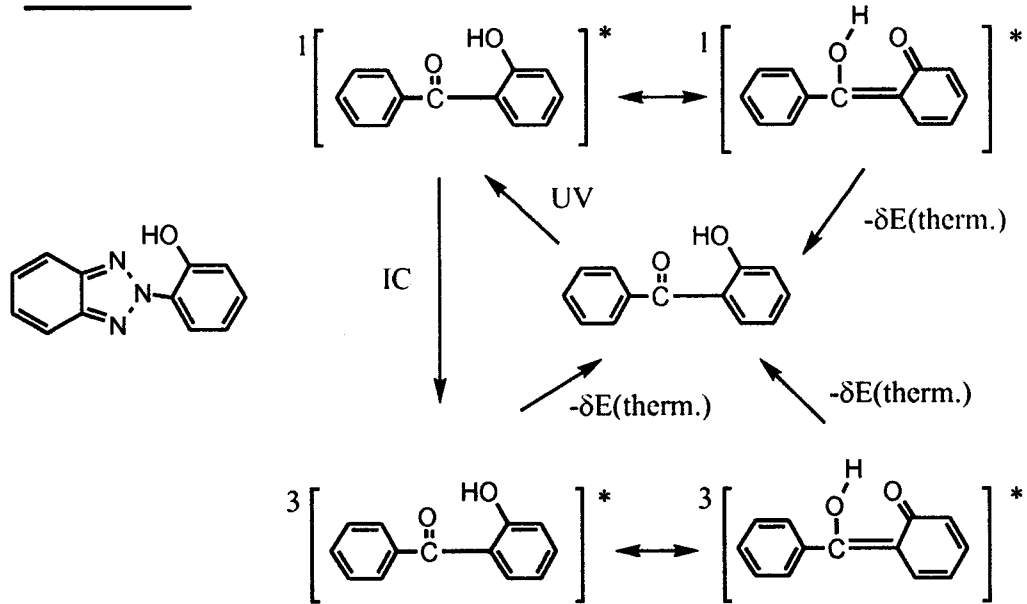
그림 5. 산화방지의 단계적 구성



자외선 차단제(UV screener)는 외부의 자외선을 직접 차단하기 위하여 적용되며 도료나 carbon black 또는 금속산화물등이 사용되나 금속성분에 의한 광활성(photoactivation)이 유발될 수 있는 단점을 지닌다. 자외선흡수제(UV absorber)는 고분자 표면이나 기질내에서 자외선을 흡수하는 작용을 하며 자외선 흡수능력이 우수한 benzotriazole이나 benzophenone계의 화합물들이 주로 사용된다. 자외선에 의해 활성화된 분자는 방향족 ortho자리에 위치한 hydroxyl기의 수소원자와 carbonyl기의 산소원자 또는 triazole기의 질소원자와의 상호작용에 의해 바닥상태로 안정화된다(그림 6).

그림 6. Benzotriazole계 자외선흡수제의 작용 메카니즘

UV Absorber

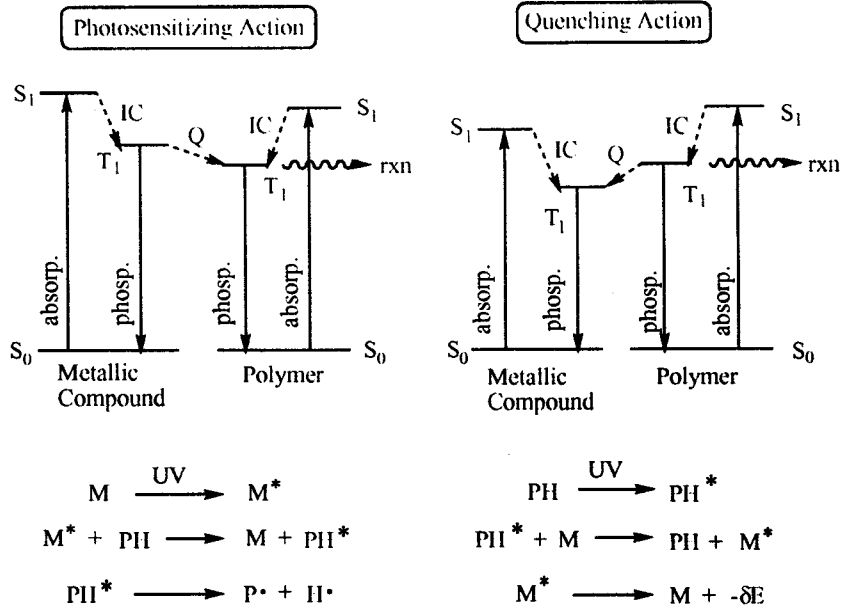


Quencher(소광제)는 고분자의 들뜬상태(excited state)에 에너지를 전달(energy transfer)받음으로써 안정화시키는 excited state quencher와 강한 산화력을 가지는 1O_2 를 에너지전달에 의해 3O_2 로 안정화시키는 singlet oxygen quencher로 구분되며 유기전이금속착물들이 사용된다. 유기전이금속착물은 비어있는 d궤도를 이용하여 quenching작용을 하며 안정화는 고분자의 들뜬상태 에너지준위보다 약간 낮은 위치의 에너지준위를 이용하여 에너지를 받아들임으로써 그 효과를 나타내며, 역방향으로의 quenching이 일어날 때는 오히려 photo-sensitizer로서 작용하게 된다(그림 7).

일반적으로 1차 산화방지제(primary antioxidant)로 불리우는 라디칼 또는 자유라디칼 스캐빈저는 빛이나 열에 에너지를 받아 생성된 고분자라디칼($P\cdot$) 및 peroxy라디칼($POO\cdot$)과의 반응으로 라디칼을 제거하는 작용을 하며, 결과로서 chain propagation반응과정을 감소시키므로 Chain Breaking Antioxidant로도 불리운다. 안정화 효과는 반응성이 강한 라디칼에 대한 수소원자의 공급원으로서 고분자와의 경쟁반응능력에 의해 결정되고, hindered phenolic계와 secondary aromatic amine계가 많이 쓰인다(그림 8). 생성된 phenoxy라디칼은 공명효과 및 다른 치환반응에 의해 안정화되며, phenol고리에 치환된 t-butyl기 등의 거대한 알킬치환기는 입체장에 및 전자유도효과에 의해 phenoxy라디칼의 안정화를 도와 반응성을 감소시키는 효과를 부여한다. 그러나, peroxy라디칼에 대한 phenol의 반응성과 peroxy 라디칼의 안정성과는 아래와 같이 서로 상반되는 경향을 가지므로 치환기의 종류와 수에 따라 산화방지효과가 각기 다르게 나타나는 경향을 보인다. 최근에는 HALS(Hindered Amine Light Stabilizer)의 사용이 증가하고 있다. 라디칼 스캐빈저로서의 작용은 2차 아민이 peroxy라디칼과의 반응하여 산화(nitroso radical)되고 상용되는 알콜을 결과물로 방출하며 생성된 nitroso라디칼은 촉매적으로 라디칼 스캐빈저의 작용

그림 7. Quencher의 작용.

1. Excited State Quenching



2. Singlet Oxygen Quenching

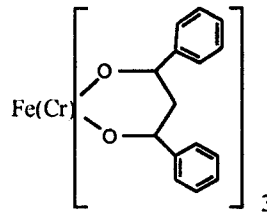
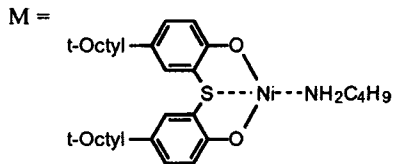
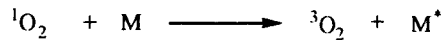
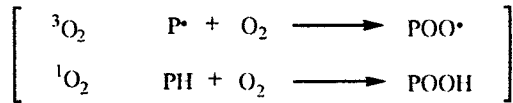
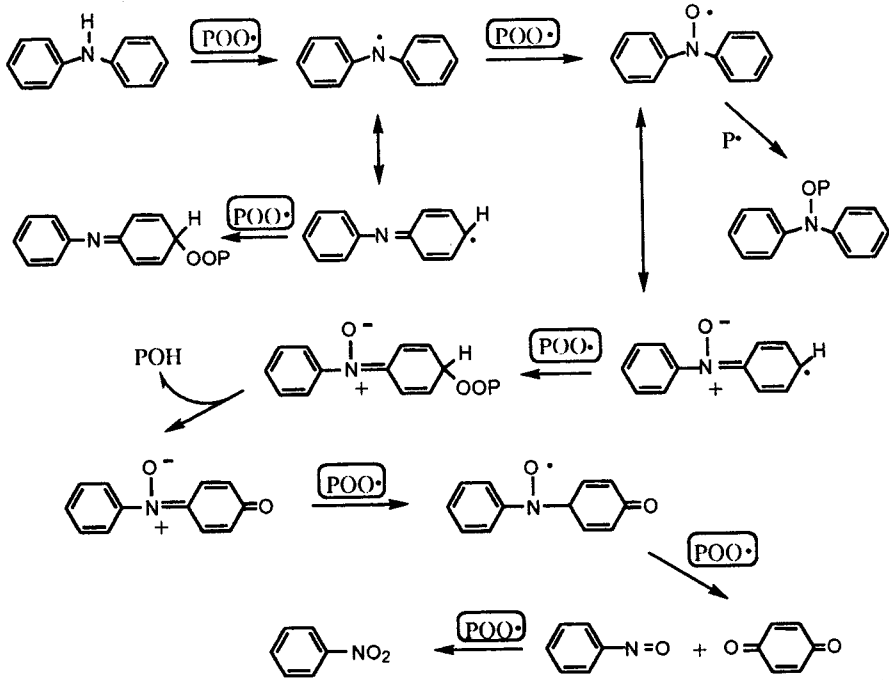


그림 8. 1차 산화방지제의 작용

Secondary Aromatic Amine



BHT (Hindered Phenolic)

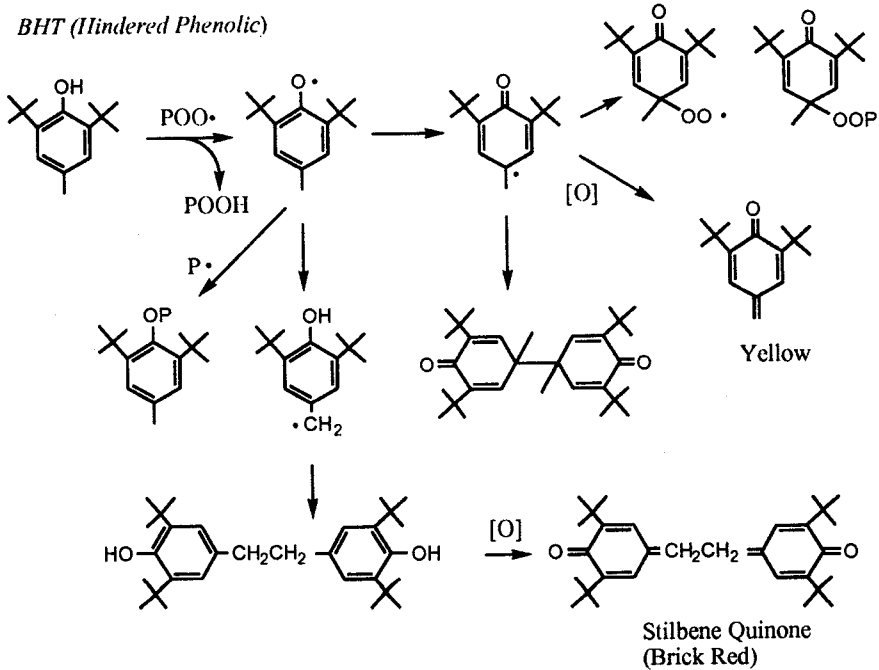
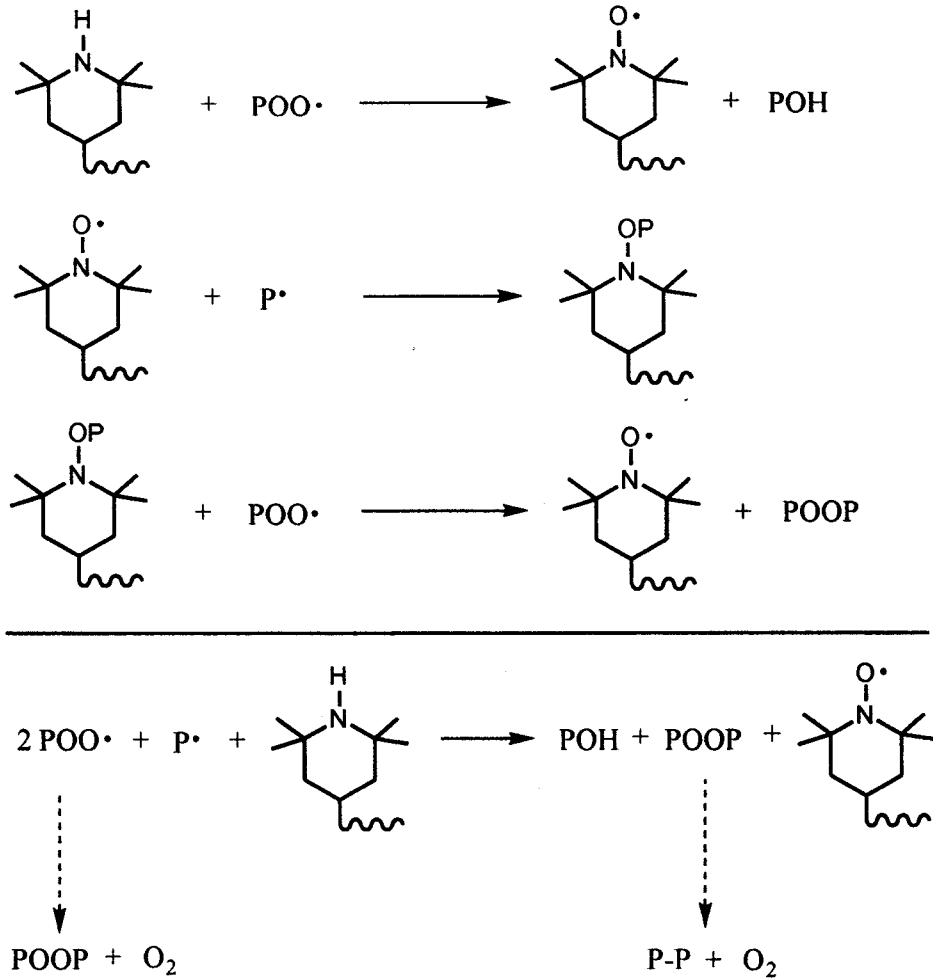


그림 9. HAL의 작용

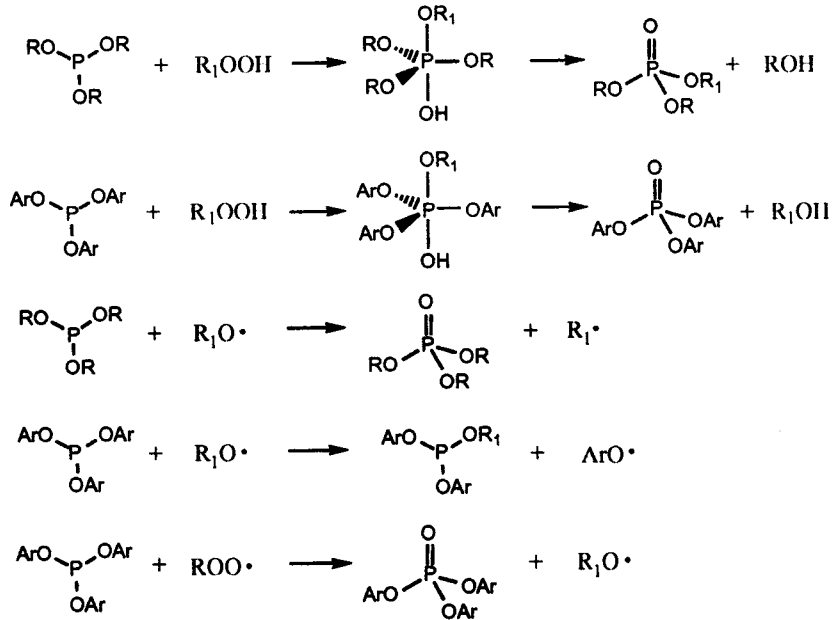


을 한다(그림 9). 따라서 소량사용이 가능하며, hindered phenolic의 사용시 반응 결과물로 나타날 수 있는 quinone구조를 가진 산화물에 의한 색깔변화(coloring effect)를 방지할 수 있다는 장점을 지닌다. HALS도 hindered phenolic과 마찬가지로 peroxide에 대한 반응성과 nitroxyl 라디칼의 안정성이 그 효과를 결정하는 중요한 요소이며 이들은 서로 상반되는 경향성을 가진다.

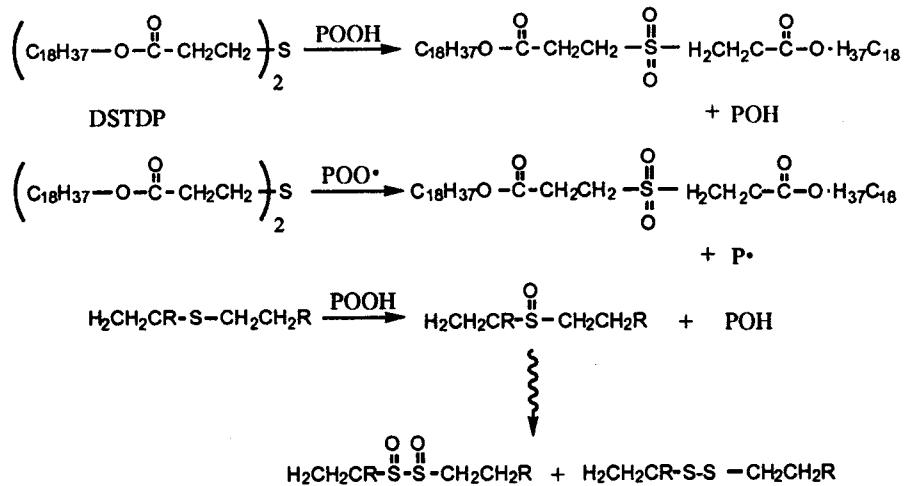
Hydroperoxide는 자외선영역에서 전부 RO·와 ·OH로 광분해되고 이들 라디칼은 광개시제로서 고분자산화과정에 참여한다. 2차 산화방지제는 peroxide들을 환원시키는 작용을 하므로 Peroxide Decomposer로 불리우며 또한 결과적으로 chain initiation의 속도를 감소시키는 작용을 하므로 Preventative Antioxidant로도 불린다. 환원능력이 우수한 phosphites와 tioesters가 주로 사용되며 반응결과로 phosphates 또는 sulfoxides가 형성되고 hydroperoxide는 상응하는 alcohol로 환원된다(그림 10). 중간단계인 5가의 첨가 생성물에서 중심 P원자에 대

그림 10. 2차 산화방지제의 작용

Organophosphites



Thioesters



한 치환성(lability)따라 생성되는 alcohol의 종류가 다른 결과를 나타낸다. Thioester계를 고분자수지에 적용할 경우, 산화방지 효과가 우수하고 수지의 장기적인 열 안정성(long-term heat stability)이 보장되지만 HALS와 병행하여 사용하면 감소효과(antagonistic Effect)를 나타내며, 황화합물 특유의 냄새를 제거하기 힘든 단점이 있다. Phosphites계는 산화방지효과 뿐만 아니라 수지가공시에 점성을 감소시켜 주는 가공안정성(processing stability), 1차 산화방지제인 hindered phenolic으로 부터 발생하는 color body (quinones)를 제거해 주는 decolorizing effect, 리간드로서 작용하여 수지내의 불순물인 금속을 제거해 주는 metal capture로서의 역할(metal deactivating effect) 및 chloride capture로서의 작용을 하는 장점을 지닌다. 일반적으로 arylphosphite에 비해 alkylphosphite가 전반적인 효과가 나은 결과를 가지며 특히, 색 안정성(color stability)이 우수한 것으로 알려져 있으나 전반적으로 phosphite는 화학적 특성인 가수분해반응에 민감한 것이 사용상의 단점이다.

- 산화방지제의 적용

산화방지제의 선택은 일반적으로 적용대상수지, 합성 및 가공방법, 적용범위, 및 목적등에 따라 결정 되지만 최대의 효과는 이론적이기 보다는 “ State of Art “ 로서 많은 실험결과와 경험의 축적으로 얻어낼 수 있다. 더구나 현재까지 개발되어 상품화 된 백여가지에 이르는 각각의 특성을 갖는 제품의 다양성과 첨가제들간의 혼용성등을 고려하면 산화방지제의 적절한 선택은 매우 까다로운 작업이다.

산화방지제의 선택요소로는 효율과 작업능력이 고려되어야 한다. 효율은 산화방지효과 및 수지와 상용성(compatibility), 분산성, 가용기간(lifetime), 다른 첨가제와의 반응성 또한 가격효율을 들 수 있고, 작업능력은 사용량, 가공안정성 또한 사용 및 보관안정성이며 이는 주로 고유의 물리, 화학적인 성질에 의하여 결정된다. 그러나 열거된 모든요소를 최대로 만족하는 다목적의 단일 산화방지제는 선택이 불가능하며 사용목적, 적용범위 및 대상수지에 따라 자기 다른 특성을 지닌 제품들을 선택하여 다양한 방법으로 사용한다. 최대의 효과를 가지기 위한 방법으로 현재는 주로 여러가지 산화방지제를 동시에 첨가하는 산화방지system을 선택하고 있다. 산화방지제로 최초로 선택되어 현재까지도 그 사용량이 많은 mono-phenolic의 BHT(butylated hydroxy toluene)는 1차산화방지제로서 가격이 저렴하고 수지와의 상용성 및 분산성 그리고 고분자matrix내에서의 가동성(mobility)이 좋아 우수한 산화방지성능을 나타내지만 산화에 의한 quinone구조로의 변형으로 color body를 형성하기 쉽고 분자량이 작아 가동성이 좋은 반면 휘발성(volatilitly)이 커서 가용기간(lifetime)이 짧은 단점을 지닌다. 이들 단점을 보완하기 위해 poly-phenolic(예, Songnox 7020, Songnox 2246)이 개발되었으나 수지와의 상용성이 떨어지는 또다른 문제점이 대두되었으며 이를 alkylation으로 보완하여 현재 가장 보편화되어 사용중인 것으로 Songnox 1010, Songnox 1076등이 있다. 이들은 일반적으로 모든 poluolefin계 수지내에서 좋은 효율을 나타내지만 고온가공시 색안정성(color stability)이 낮아 polyacetal, polycarbonate등의 engineering plastic을 비롯한 ABS, NBS수지에는 색안정성이 우수한 Songnox 2450을 적용한다. 두가지 이상의 산화방지제를 첨가하여 사용할 경우, 상호보완작용으로 상승효과(synergistic effect)를 기대할 수 있다(표 1). 많은 경우에 hindered phenolic계의 1차산화방

표 1. 상승효과 및 감소효과의 개념

Description	Concentration		Effect
	[A]	[B]	
	1	1	a1
		2	b1
	2	1	a2
		2	b2
Synergism	1	1	(a1 + b1)
Practical Syng.	1	1	> (a1 + b1)
Antigonism	1	1	< (a1 + b1)
Practical Antg.	1	1	> a1

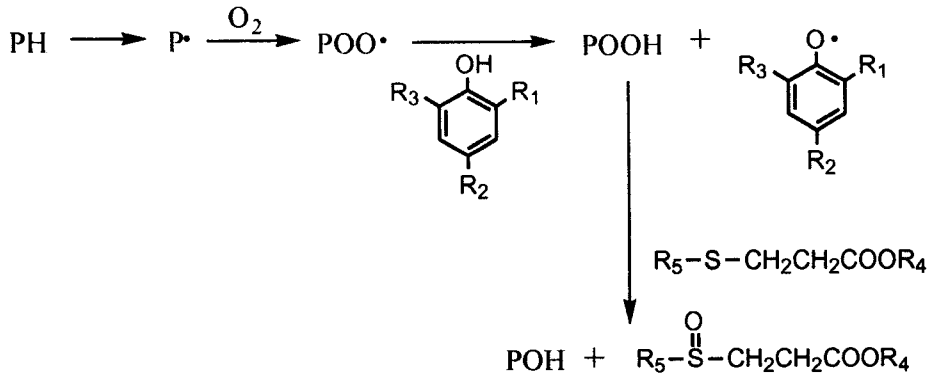
지제와 thioester계 또는 phosphite계 2차산화방지제를 병용하여 상승효과가 나타나며(그림 11) 동일 효과를 위해 benzotriazole계 자외선흡수제와 HALS를 병용한다. 그러나 HALS와 thio계 또는 HALS와 phenolic계를 병용하면 photodoxidation에 대해 감소효과(antigonistic effect)를 나타내는 것으로 알려져 있다(그림 12). 2차 산화방지제로 사용되는 thioester계는 가격이 저렴하고 우수한 가공안정성 및 열안정성이 보장되는 반면 특유의 냄새와 색안정성등의 문제점이 있어 최근에는 phosphite 계의 사용이 두드러진다. Phosphite는 산화방지효과 및 phenolic 1차산화방지제와의 상승효과가 우수하고 앞서 언급된 여러가지 부가적인 효과도 가지므로 최근 사용량이 증가하고 있다(그림 13).

그림 14는 hindered phenolic계 1차 산화방지제인 Songnox 1010과 Songnox 1076(부록 참조)을 HDPE 및 PP에 적용하였을 때 나타나는 점성도(melt flow index)변화 결과를 미사용 수지와 비교도로 나타낸 것이다. HDPE는 산화반응의 전과단계에서 chain scission보다 cross linking이 잘 일어나므로 점성도가 감소하며, PP는 그 반대의 결과로서 산화반응이 진행됨에 따라 점성도가 증가한다. 각각의 경우에 첨가된 산화방지제의 효과로 점성도의 변화가 작아지는 것을 알 수 있다. 위와 같은 조건에서 일어나는 색깔변화(yellowness index)는 1차 산화방지제만 사용하였을 때 심화되는 경향을 나타낸다(그림 15). 이것은 앞서 설명된 hindered phenolics가 수지내에서 산화반응 후 quinone유도체로 변화되어 발생하는 현상으로 2차 산화방지제인 phosphite(Songnox 1200)를 첨가하면 그림 13에서 설명된 바와 같이 quinone제거효과에 의하여 변화속도를 둔화시킬 수 있다. 그림 16은 현재 가장 흔하게 사용되는 3종의 phosphite들에 대한 수지가공안정성을 비교한 것이다. 그림에서 P-6260(Songnox)이 가장 우수한 성능을 갖는 것을 알 수 있으며 이 결과는 그림 17에서와 같이 hindered phenolic 1차 산화방지제와의 상승효과에서도 동일하게 나타난다.

그림 11. 상승효과의 예

Synergism(Hetero)

Phenolic Primary Antioxidant / Thiopropionate Secondary Antioxidant System



Phenolic Primary Antioxidant / Phosphite Secondary Antioxidant System

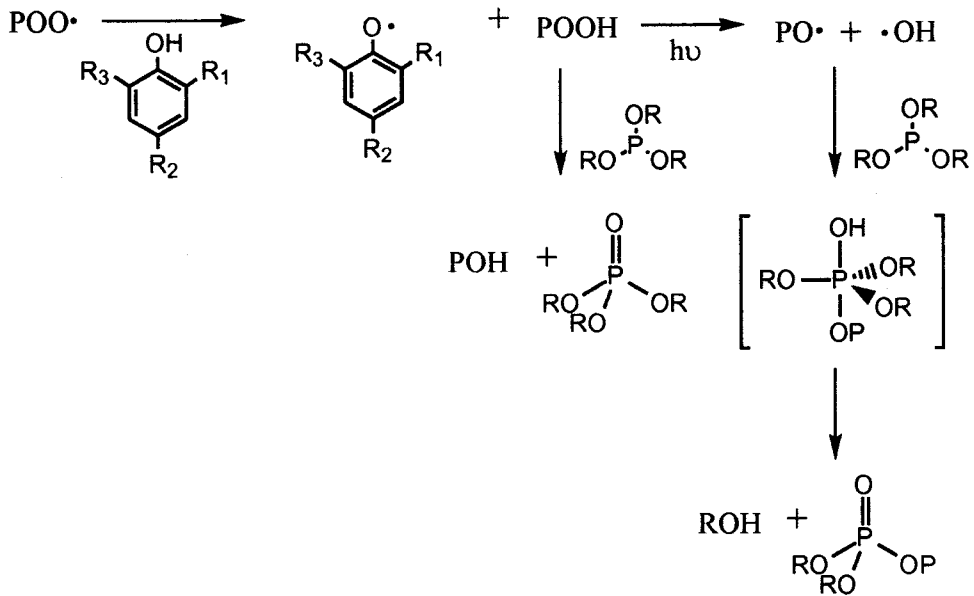


그림 12. 감소효과의 예

HALS / Phenolic Antioxidant System

Synergistic Effect for Thermal Oxidation
Antagonistic Effect for Photodxidation

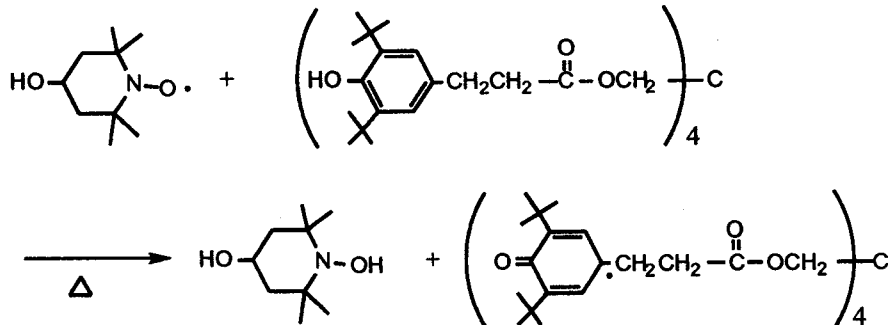
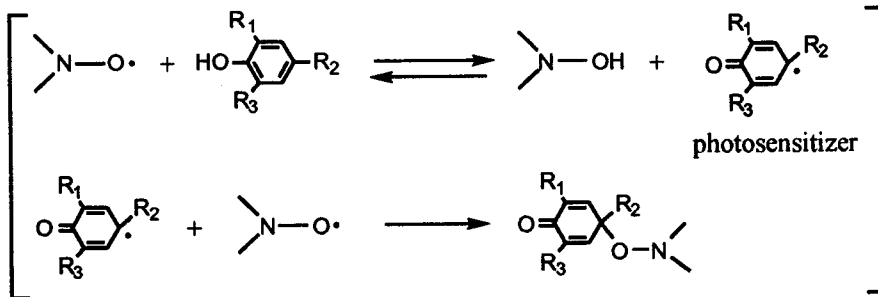
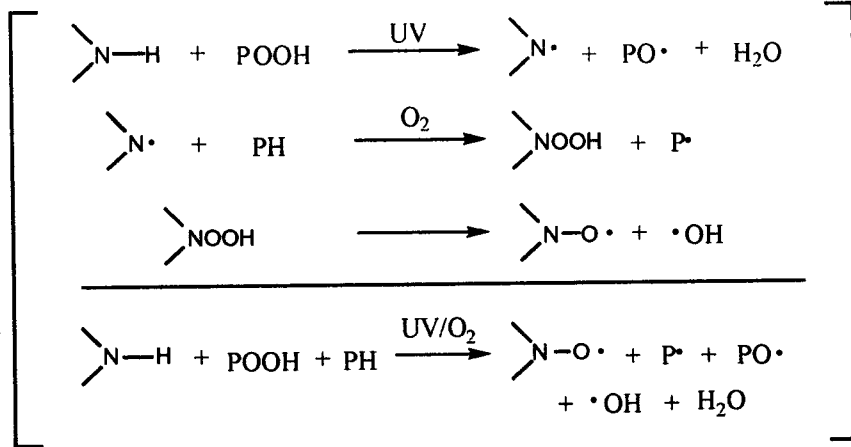


그림 13. Phosphite의 부가적인 효과

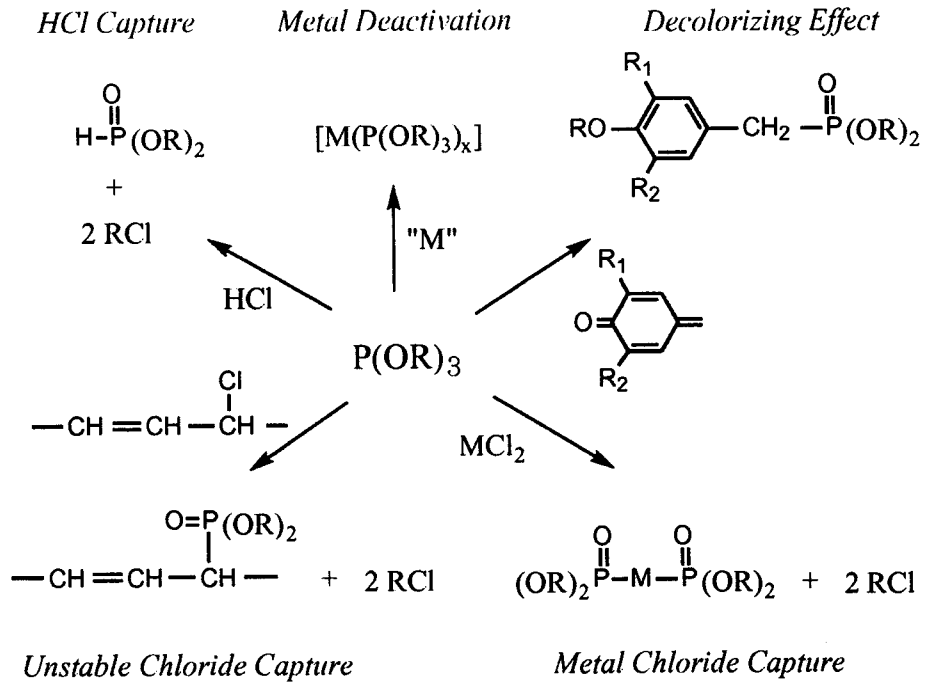


그림 14. Hindered Phenolic의 적용효과(MI 변화)

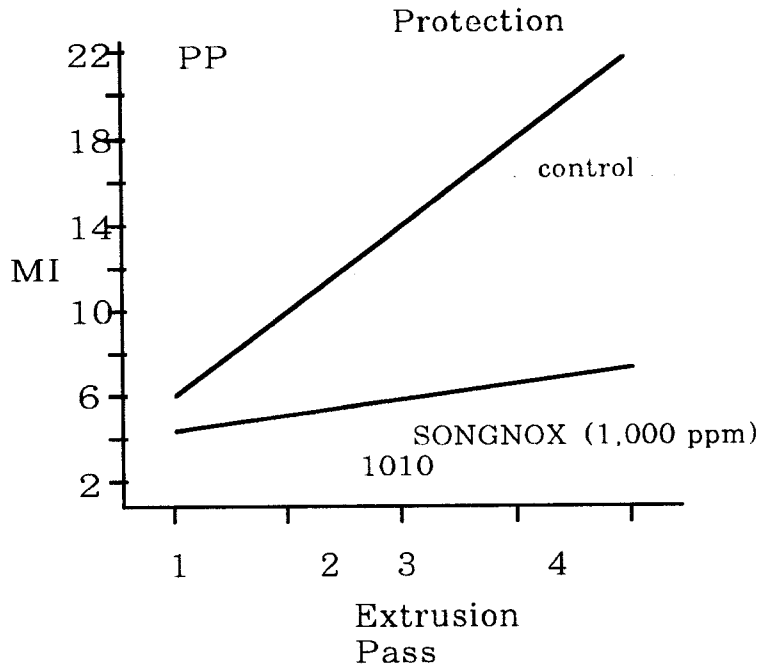
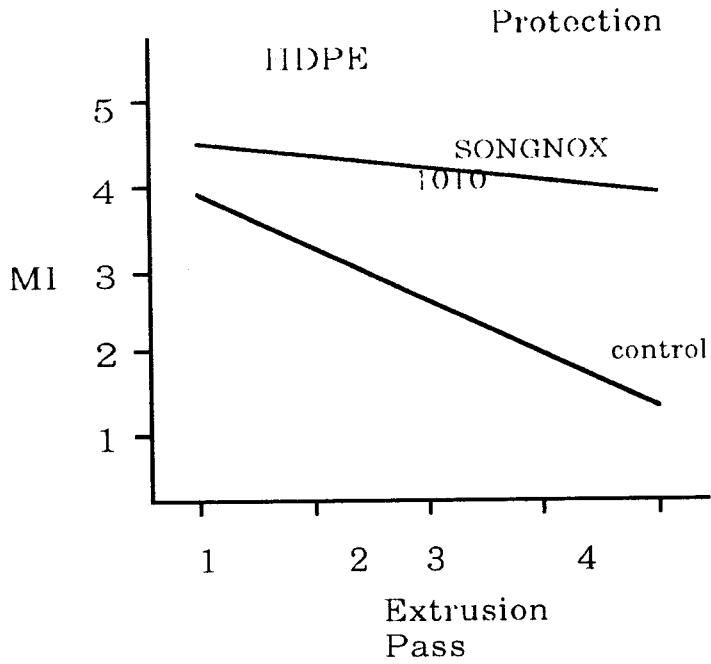


그림 15. 1,2차 산화방지제의 적용효과(YI 변화)

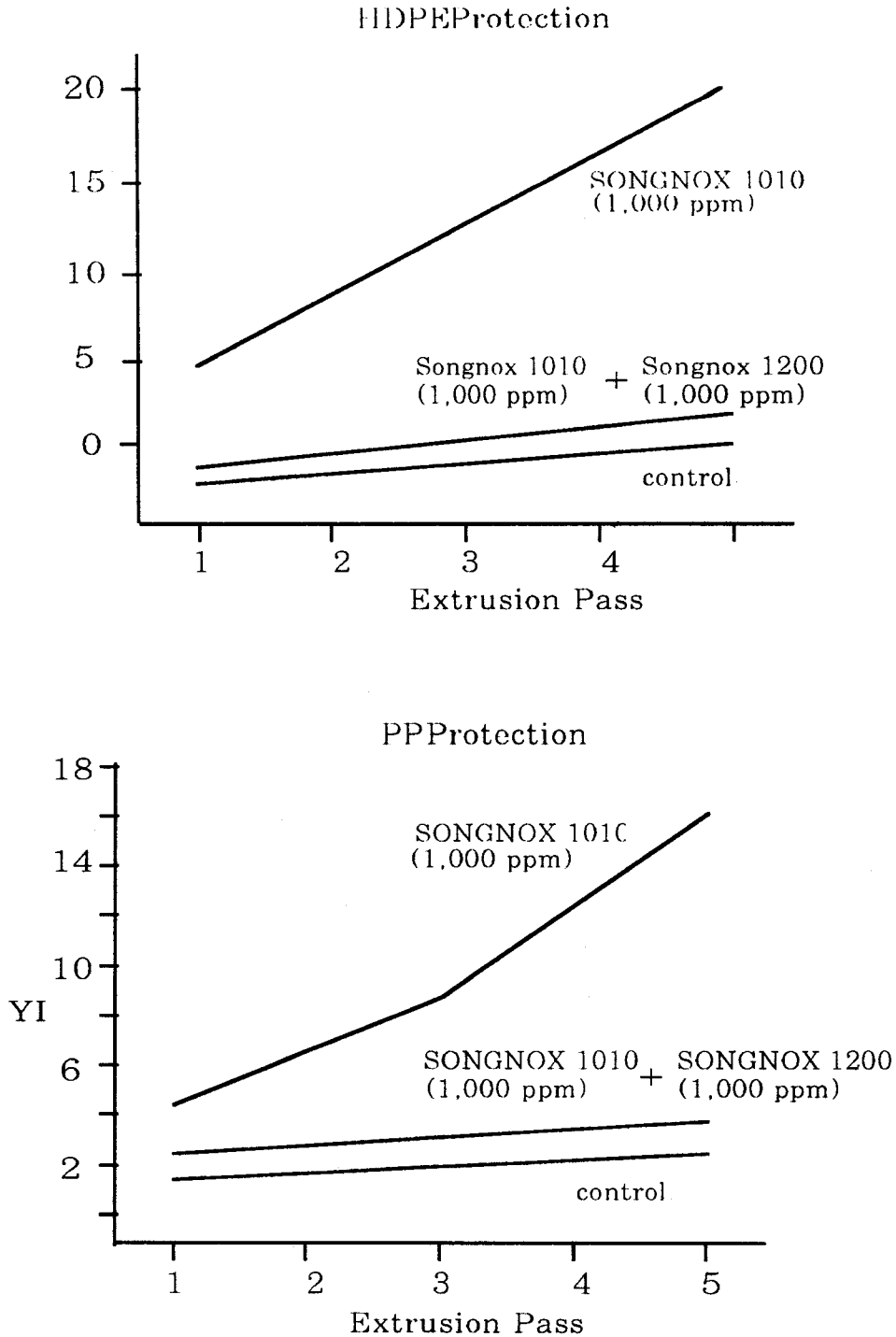


그림 16. Phosphites의 공정안정성 비교(MI 변화)

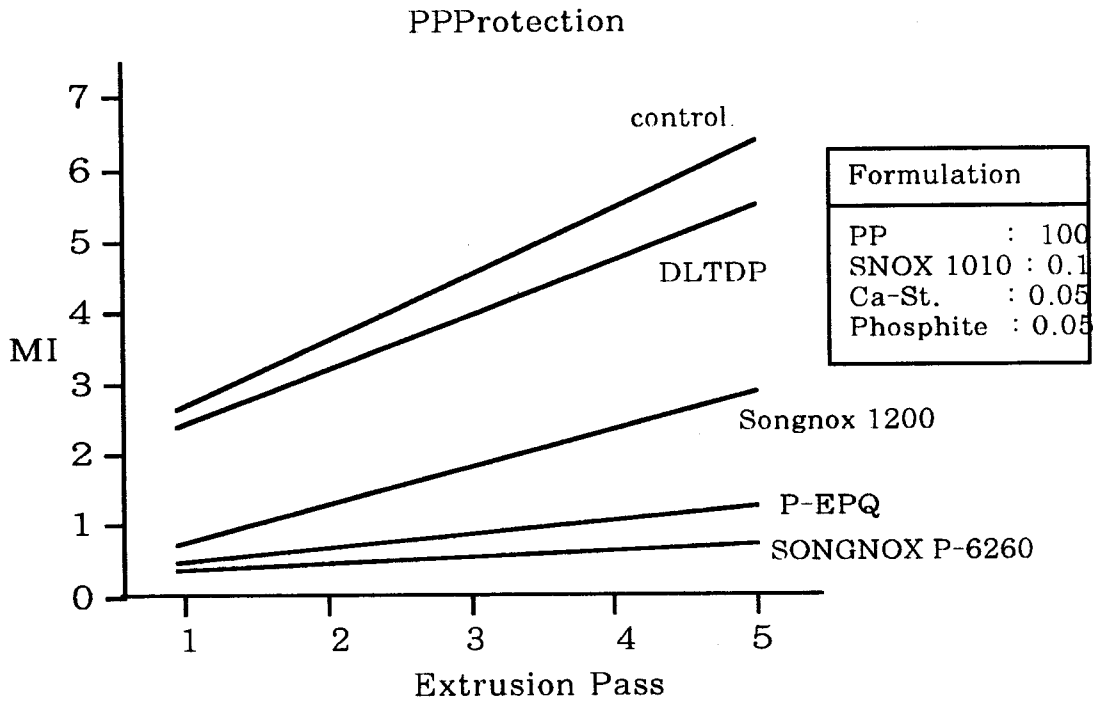
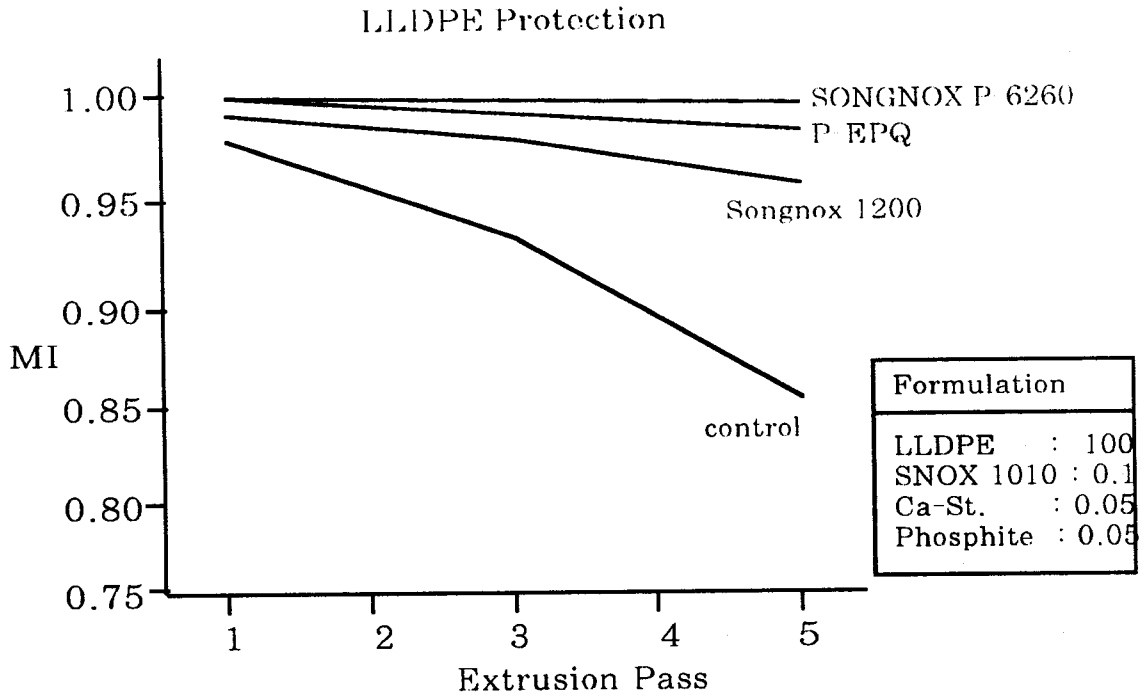
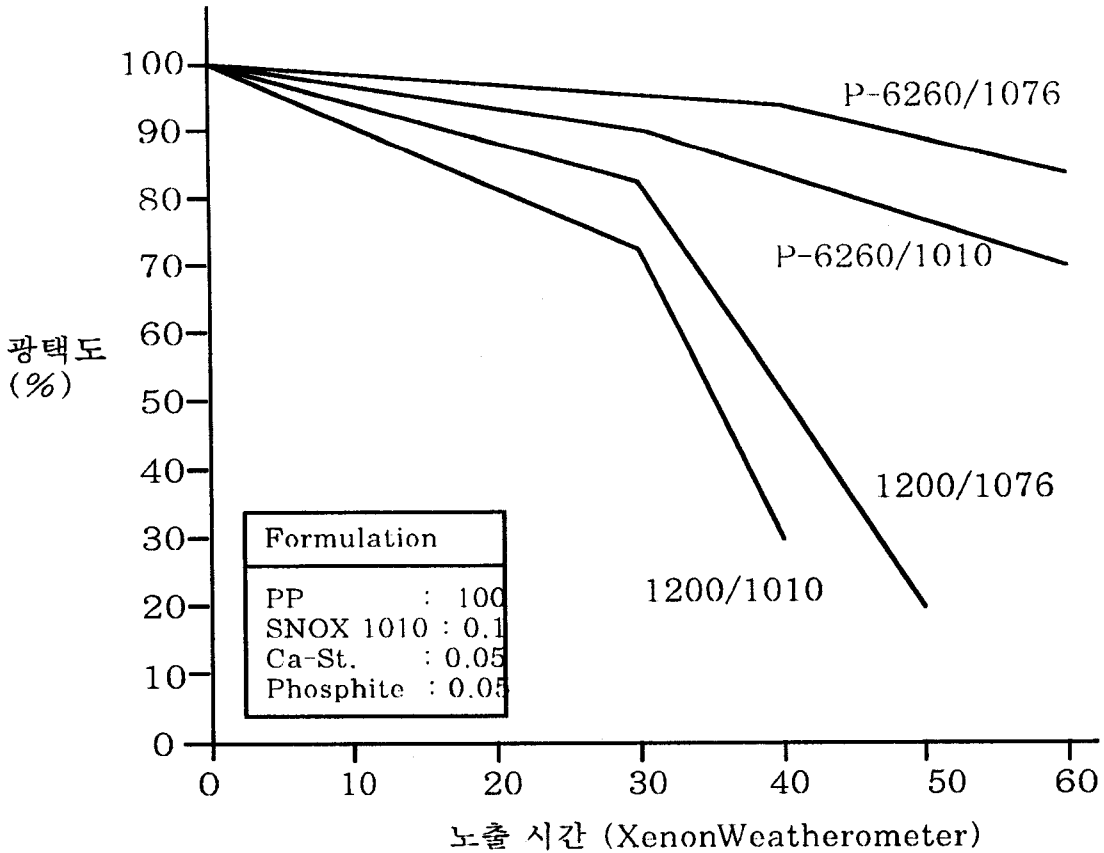


그림 17. 1,2차 산화방지제의 상승효과



- 연구개발동향

산화방지제의 연구과제는 고성능화와 환경 및 독성문제점의 감소로 크게 구분할 수 있다. 고성능화의 연구는 수지내에서의 휘발성(volatility)을 줄이고 반대효과로 나타날 수 있는 수지와와의 상용성 및 분산성을 유지시키기 위한 고분자량의 산화방지제(HMW A/O)를 비롯하여 수지에 화학적으로 결합시킬 수 있는 고분자결합형 산화방지제(polymer boundable A/O)들이 개발되고 있고, 병용하여 상승효과를 나타내는 산화방지제들의 혼합제품(blending)들과 한가지 분자에 다기능성(mutifunctionality)을 부여하는 연구가 진행되고 있다. 근래 또는 최근에 상품화된 예를 들면(부록 참조), Ciba-Geigy사의 TINUVIN 622, CHIMASSORB 944등은 유기고분자HALS로서 휘발성을 최소화시키고 기능성을 향상시킨 제품이고, Great Lakes사의 HALS 5 LM은 Silicon Polymer backbone에 HALS functional group을 결합시킨 무기고분자HALS로 주로 PP Film이나 Tape첨가용으로 개발되었다. 고분자결합형 자외선 흡수제인 미국 Noramco사의 NORBLOC 7966은 PMMA에 적용되며, Enichem사의 SILANOX제품들은 주로 HDPE, LDPE, LLDPE등에 적용을 위한 Silicon Polymer Hindered Phenolic이다. 다기능성 제품으

로 Sandoz사의 VP Sandouvor PR 31은 HALS와 자외선흡수성 및 고분자결합성을 한분자에 집약시켰고, Sankyo사의 SANOL LS 540은 HALS와 Phosphite의 기능을 갖도록 고안되었다. 혼합제품(blending)은 주로 1차 산화방지제와 2차 산화방지제의 상승효과를 극대화시키기 위한 것들이 주류이며 Enichem사의 NBD(no dust blend)는 Phenolic, Phosphite, UV Stabilizer와 Stearate를 혼합한 Granule형이고, ANOX TB blends는 Phenolic과 Phosphite의 혼합물에 Thioester를 소량첨가한 제품으로 Ciba Geigy사와 송원산업(주)에서 생산하는 Phenolic/Phosphite 혼합물인 B blend제품 및 GE사의 627A와 유사한 성능을 갖는다. 혼합제품은 작업장에서의 환경오염문제를 줄이고 취급이 쉬워지도록 granule 또는 pellet형상의 "Non Dust" 형으로 물리적인 제품개선이 이루어지며 앞에서 설명된 혼합제품들 이외에도 GE사의 ULTRANOX 626과 Enichem사의 ANOX 20M과의 혼합제품인 PAM은 Free flowing pellet형으로 Phosphite를 Capsule화하여 사용함으로써 phosphite의 단점인 가수분해성을 줄이고 분산성(dispersion)을 높였으며, Witco사의 MARK 5004와 2112는 각각 Phenolic/Thioester의 compressed pellet형과 Phosphite/Mineral Oil의 액체형으로 개발되었다. 고분자형 또는 고분자결합형으로 개발된 산화방지제들은 휘발성을 줄여 효력의 영속성을 높였을 뿐만 아니라 저분자량의 화합물이 갖는 독성 및 휘발에 의한 환경오염문제도 개선시켰다. Hoffman-LaRoche사의 RONOTEC 201, 202는 alpha-Tocopherol을 1차 산화방지제로 개발하여 독성문제를 해결한 좋은 예이다. 위의 개발된 상품들과 아울러 환경오염문제를 줄이는 방법으로 재사용 plastic을 위한 recycling stabilizer들의 개발이 Ciba-Geigy사를 중심으로 연구가 활발하며 제품포장에 있어서도 용기의 재사용, 포장단위의 대형화등이 이미 추진되고 있다.

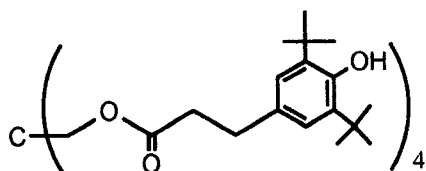
- 참고자료

1. J. F. Rabek, "Photostabilization of Polymers Principles and Applications", Elsevier Applied Science, 1990,
2. J. Edenbaum, Ed., "Plastics Additives and Modifiers Handbook",
3. S. H. Hamid, M. B. Amin, and A. G. Maadhah, Ed., "Handbook of Polymer Degradation", Research Institute King Fahd of Petroleum and Minerals,
4. Radian Corporation, "Chemical Additives for the Plastics Industry", Noyes Data Corporation, 1987,
5. R. L. Clough, and S. W. Shalaby, Ed., "Radiation Effects on Polymers", ACS Symposium Series, ACS, 1990,
6. W. Schnabel, "Polymer Degradation Principles and Practical Applications", Hanser International, 1981
7. P. T. Klemchuk, Ed., "Polymer Stabilization and Degradation", ACS, 1985,
8. Conference Proceeding, "AddCon 95, April 4-5th 1995", Basel, Switzerland,

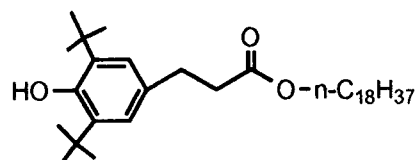
9. Conference Proceeding, "Advances in the Stabilization and Degradation of Polymers, June 20 22th 1991", Luzern, Switzerland,
10. P. W. Dufton, "Functional Additives for Plastics", Buisness Report, Rapra Technology Ltd.,
11. F. Gugumus, *Polymer Degradation and Stability*, 39(1), 117-135, 1993,
12. K. Schwetlick, J. Pionteck, A. Winkler, U. Hahner, H. Kroschwitz, and W. D. Habicher, *Polymer Degradation and Stability*, 31, 219-228, 1991,
13. Conference Proceeding, "AddCon 96, May 21-22nd", Brussels, Belgium,
14. Conference Proceeding, "Polymer Additives 95, March 1-3rd", Chicago, Illinois, USA,

부록 : 산화방지제(신개발품 및 주요 기존상품)

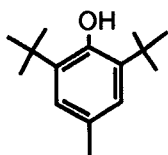
Hindered Phenolics



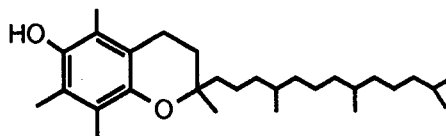
SONGNOX 1010 (IRGANOX 1010)



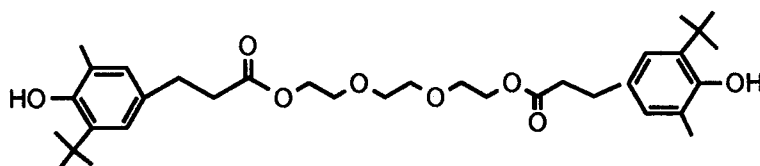
SONGNOX 1076 (IRGANOX 1076)



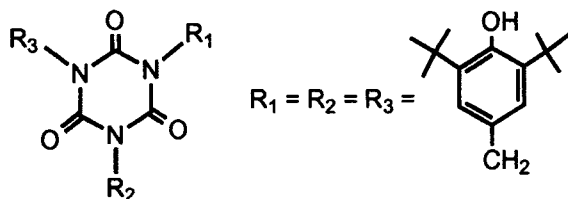
BHT



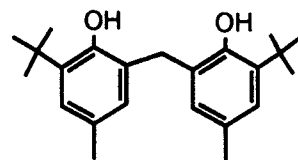
RONOTEC



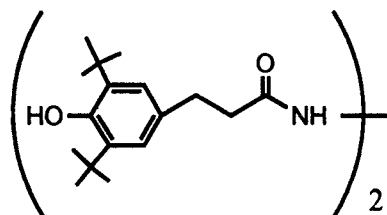
SONGNOX 2450 (IRGANOX 245)



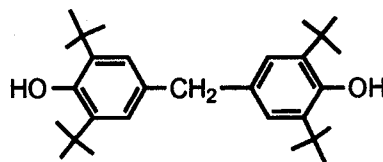
SONGNOX 3114 (IRGANOX 3114)
(GOODRITE 3114)



SONGNOX 2246 (CYANOX 2246)

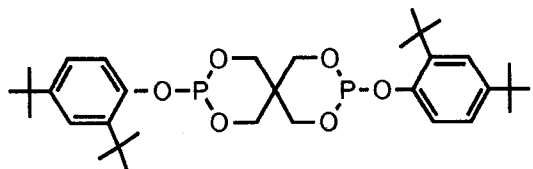


IRGANOX MD1024

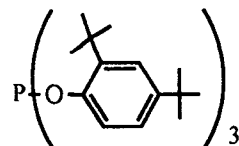


SONGNOX 7020 (ETANOX 702)

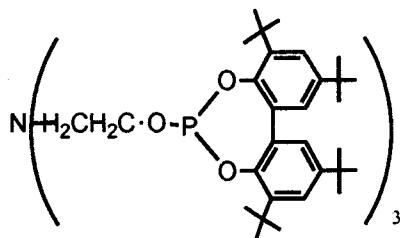
Phosphites



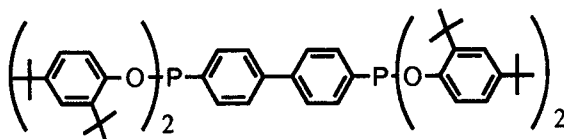
SONGNOX P-6260 (ULTRANOX 626)



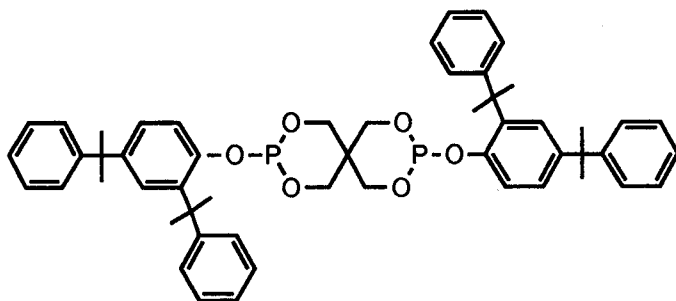
SONGNOX 1200 (IRGAFOS 168)



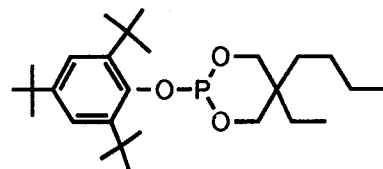
CGS 12



SANDOZ P-EPQ



DOVERPHOS S-9228

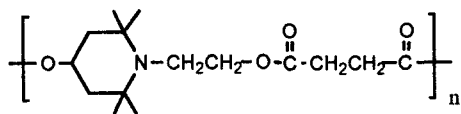


ULTRANOX 641

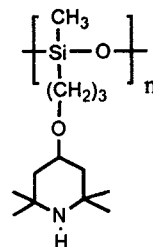
Blends

- SONGNOX 11B (SONGNOX 1200 : SONGNOX 1010 = 1 : 1)
- SONGNOX 21B (SONGNOX 1200 : SONGNOX 1010 = 2 : 1)
- SONGNOX 31B (SONGNOX 1200 : SONGNOX 1010 = 3 : 1)
- SONGNOX 41B (SONGNOX 1200 : SONGNOX 1010 = 4 : 1)
- SONGNOX 417B (SONGNOX 1200 : SONGNOX 1076 = 4 : 1)

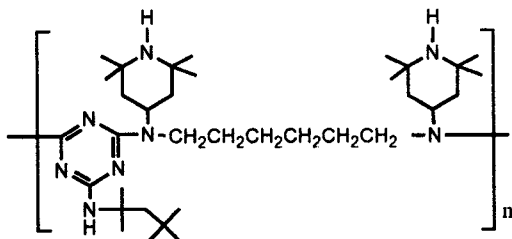
HMW HALS



TINUVIN 622

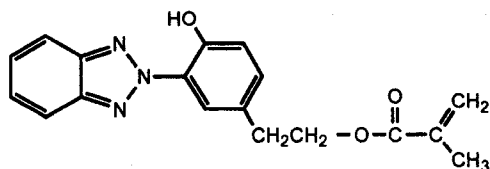


HALS 5 LM



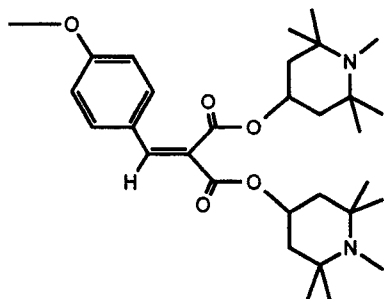
CHIMASSORB 944

Polymer Boundable UV Absorber

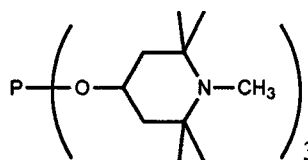


NORBLOC 7966

Multifunctional A/O



VP SANDUVOR PR-31



SANOL LS 540