



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년02월16일
(11) 등록번호 10-1015028
(24) 등록일자 2011년02월09일

(51) Int. Cl.

C07F 9/38 (2006.01) C07D 241/08 (2006.01)

C07D 211/94 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7021209

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년06월17일

심사청구일자 2008년06월16일

(85) 번역문제출일자 2004년12월24일

(65) 공개번호 10-2005-0014021

(43) 공개일자 2005년02월05일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/006370

(87) 국제공개번호 WO 2004/000809

국제공개일자 2003년12월31일

(30) 우선권주장

02405520.4 2002년06월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

W01999067298 A1

W02002024756 A1

MARC W. WEIMER 외, J.Am.Chem.Soc., vol. 121,

1999, pp1615-1616

전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자

시바 홀딩 인크

스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자

뮐레바흐안드레아스

스위스 체하-5070 프릭 키어히마트백 31

네스바드바페터

스위스 쉐아쉬-1723 마를리 루트 데 뵘탈레페 83
아

크라머안드레아스

스위스 쉐아쉬-3280 메이리이에 뤼 오스까-빠데이
45

(74) 대리인

이범래, 장훈

심사관 : 신귀임

(54) 양이온성 알콕시아민, 및 천연 또는 합성 점토로부터 나노입자 제조시 이의 용도

(57) 요약

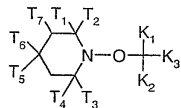
본 발명은 천연 또는 합성 점토로부터 삽입 및/또는 박리된 나노 복합체를 제조하기에 안정한 조절된 유리 라디칼 중합 공정에서 중합 개시제/조절제로서 유용한 양이온성 알콕시아민에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 공정에 의해 제조된 개선된 나노 복합체와, 예를 들면, 피복제, 밀봉제, 코르크, 접착제 및 플라스틱 첨가제로서의 이러한 나노 복합체 조성물의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

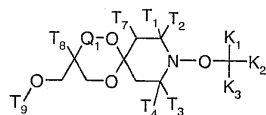
청구항 1

화학식 Ia, 화학식 Ib, 화학식 Ic, 화학식 Id, 화학식 Ie, 화학식 IIa 또는 화학식 IIIc의 화합물.

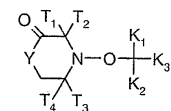
화학식 Ia



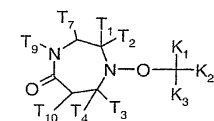
화학식 Ib



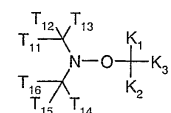
화학식 Ic



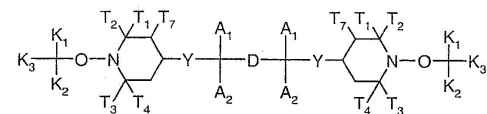
화학식 Id



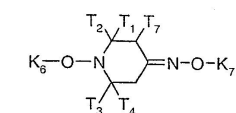
화학식 Ie



화학식 IIa



화학식 IIIc



위의 화학식 Ia 내지 화학식 Ie, 화학식 IIa 및 화학식 IIIc에서,

Q1은 직접 결합 또는 -CH₂- 그룹이고,

Q1이 직접 결합인 경우, T₈은 수소이며,

Q1이 -CH₂-인 경우, T₈은 메틸 또는 에틸이고,

T₁, T₂, T₃ 및 T₄는 독립적으로 메틸 또는 에틸이며, 이들 중 적어도 하나는 에틸이고,

T₇과 T₁₀은 독립적으로 수소 또는 메틸이며,

T₅와 T₆은 수소가거나,

T₅와 T₆은 함께 그룹 =O, =NOH 또는 =NO-T₉이거나,

T₅는 수소이고 T₆은 -O-T₉ 또는 -NR₉-T₉[여기서, T₉는 수소, R₉ 또는 -C(O)-R₉(여기서, R₉는 수소, 또는 치환되지 않거나 하나 이상의 하이드록시, 할로겐 또는 C₁-C₄알콕시 그룹에 의해 치환될 수 있는 C₁-C₁₈알킬, C₃-C₁₈알케닐, C₃-C₁₈알키닐, 페닐 또는 C₇-C₉페닐알킬이다)이다]이고,

T₁₁, T₁₂, T₁₃, T₁₄, T₁₅ 및 T₁₆은 독립적으로 C₁-C₁₈알킬, C₃-C₁₈알케닐, C₃-C₁₈알키닐, C₅-C₁₂사이클로알킬, 페닐 또는 C₇-C₉페닐알킬이거나,


T₁₁은 수소이고 T₁₂는 그룹 -P(O)(OC₂H₅)₂이며 기타 치환체는 위에서 정의한 바와 같거나,


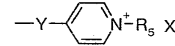
T₁₁과 T₁₄는 그룹 -CH₂-O-T₉이고 기타 치환체는 위에서 정의한 바와 같거나,

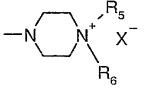
T₁₆은 그룹 -C(O)-Y-R₅이고 기타 치환체는 위에서 정의한 바와 같거나,

T₁₁, T₁₂ 및 T₁₃은 그룹 -CH₂OH이며,

-L₃(Q⁺X⁻)는 그룹  이고, 여기서 K₁ 및 K₂는 수소, C₁-C₁₈알킬, C₅-C₁₂사이클로알킬, 페닐 또는 C₇-C₉페닐알

킬이고, K₃은 그룹 -COK₄ 또는  이며, 여기서 K₄는 -Y-[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻ 또는 -Y-CH₂-CHOH-CH₂-N⁺R₅R₆X⁻-{[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺X⁻R₅R₆]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻]_u(여기서, s 및 t

는 0 내지 4의 수이고, u는 0 또는 1이다)이거나, K₄는 그룹 ,  또는

 이고,

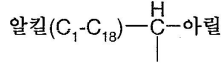
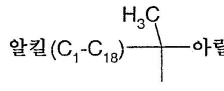
Z는 -C(O)- 또는 직접 결합이며,

Z가 -C(O)-인 경우, K₅는 K₄와 동일한 의미를 갖고,


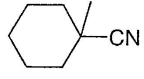

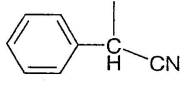
Z가 직접 결합인 경우, K₅는 O-CH₂-CHOH-CH₂-N⁺R₅R₆X⁻-{[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻]_u, Q⁺X⁻, -CH₂Q⁺X⁻ 또는 -CHCH₃Q⁺X⁻이며,

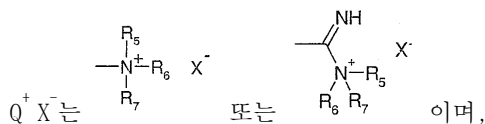
Y는 -O- 또는 -NR₉이고,

K₇은 그룹 -CH₂-CHOH-CH₂-N⁺R₅R₆X⁻-{[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻]_u(여기서, s 및 t는 0 내지 4의 수이고, u는 0 또는 1이다) 또는 그룹 -D₁-Q⁺X⁻(여기서, D₁은 C₁-C₁₂알킬렌; 하나 이상의 O, S 또는 NR₉ 원자에 의해 차단된 C₁-C₁₂알킬렌; C₅-C₁₂사이클로알킬렌; 또는 페닐렌이다)이며,

K₆은 -CH₂-아릴, , -CH₂-CH₂-아릴, , (C₅-C₆사이클로알킬)₂CCN, (C₁-

C_{12} 알킬) $_2$ CCN, $-CH_2CH=CH_2$, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{30}-C(O)-(C_1-C_{12})$ 알킬, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{30}-C(O)-(C_6-C_{10})$ 아릴, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{30}-C(O)-(C_1-C_{12})$ 알콕시, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{30}-C(O)$ -페녹시, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{30}-C(O)-N$ -디 (C_1-C_{12}) 알킬, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{30}-CO-NH(C_1-C_{12})$ 알킬, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{30}-CO-NH_2$, $-CH_2CH=CH-CH_3$, $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$, $-CH_2-CH=CH$ -페닐,

$-CH_2-C\equiv CH$, 3-사이클로헥세닐, 3-사이클로펜테닐, , ,  및  (여기서, R_{30} 은 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬이고, 상기 알킬 그룹은 치환되지 않거나 하나 이상의 $-OH$, $-COOH$ 또는 $-C(O)R_{30}$ 그룹으로 치환되고, 상기 아릴 그룹은 치환되지 않거나 C_1-C_{12} 알킬, 할로젠, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_{12} 알킬카보닐, 글리시딜옥시, OH , $-COOH$ 또는 $-COO(C_1-C_{12})$ 알킬로 치환된 페닐 또는 나프틸이다)로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,



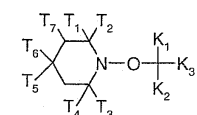
X^- 는 하나 이상의 카복실산 그룹을 함유할 수 있는 C_1-C_{18} 카복실산, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 니트라이트, 니트레이트, 하이드록사이드, 아세테이트, 하이드로젠 설페이트, 설페이트, C_1-C_{18} 알콕시 설페이트, 방향족 또는 지방족 설포네이트, 카보네이트, 하이드로젠 카보네이트, 퍼클로레이트, 클로레이트, 테트라플루오로보레이트, 보레이트, 포스페이트, 하이드로젠포스페이트, 디하이드로젠포스페이트 또는 이들의 혼합물의 음이온이고,

R_5 , R_6 및 R_7 은 각각 서로 독립적으로 수소, 또는 치환되지 않거나 할로젠, OH , NO_2 , CN 또는 C_1-C_4 알콕시에 의해 치환될 수 있는 C_1-C_8 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, 페닐, C_7-C_9 페닐알킬 또는 C_6-C_{10} 헤테로아릴이거나, R_5 , R_6 및 R_7 은, 이들이 결합되어 있는 질소 또는 인 원자와 함께, 헤테로원자를 추가로 함유할 수 있는 3 내지 12원 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 환을 형성한다.

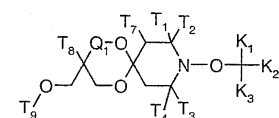
청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 Ia1, 화학식 Ib1, 화학식 Ic1, 화학식 Id1 또는 화학식 Ie1의 화합물.

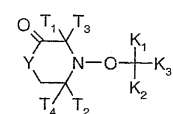
화학식 Ia1



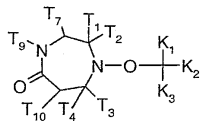
화학식 Ib1



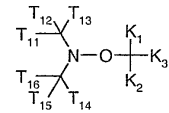
화학식 Ic1



화학식 Id1



화학식 Ie1



위의 화학식 Ia1 내지 화학식 Ie1에서,

Q₁은 직접 결합 또는 CH₂이고,

T₁ 및 T₃은 에틸이며,

T₂ 및 T₄는 메틸이고,

T₇은 메틸 또는 H이며,

Q₁이 직접 결합인 경우, T₈은 H이고,

Q₁이 CH₂인 경우, T₈은 메틸 또는 에틸이며,

T₇이 메틸인 경우, T₁₀은 H이거나, T₇이 H인 경우, T₁₀은 메틸이고,

T₁₁, T₁₂, T₁₃, T₁₄, T₁₅ 및 T₁₆은 독립적으로 메틸 또는 에틸이거나,

T₁₁은 H이고, T₁₂는 이소프로필이며, T₁₃은 페닐이고, T₁₄, T₁₅ 및 T₁₆은 메틸이거나,

T₁₁은 H이고, T₁₂는 -P(=O)(OC₂H₅)₂이며, T₁₃은 3급 부틸이고, T₁₄, T₁₅ 및 T₁₆은 메틸이거나,

T₁₁ 및 T₁₄는 -CH₂O-T₉이고, T₁₂ 및 T₁₅는 메틸 또는 페닐이며, T₁₃ 및 T₁₆은 메틸 또는 에틸이거나,

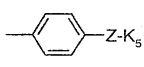
T₁₁, T₁₂, T₁₃, T₁₄ 및 T₁₅는 메틸이고, T₁₆은 그룹 -CO-O-R₉ 또는 -CON(R₉)₂이거나,

T₁₁, T₁₂ 및 T₁₃은 -CH₂OH이고, T₁₄는 H이며, T₁₅는 이소프로필이고, T₁₆은 페닐이며,

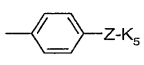
T₉는 수소, R₉ 또는 -C(O)-R₉(여기서, R₉는 수소, C₁-C₁₈알킬, C₃-C₁₈알케닐, C₃-C₁₈알키닐, 페닐 또는 C₇-C₉페닐알킬이다)이고,

K₁은 H이며,

K₂는 메틸 또는 에틸이고,

K₃은 그룹 -CO-K₄ 또는 이며,

K₄는 -Y-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺X⁻R₅R₆R₇ 또는 -Y-CH₂-CHOH-CH₂-N-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺X⁻R₅R₆R₇(여기서, Y는 O 또는 NR₉이고, s는 0 내지 2의 수이다)이고,

K₃이 인 경우, Z는 -CO- 또는 직접 결합이며,

Z가 -CO-인 경우, K₅는 K₄와 동일한 의미를 갖고,

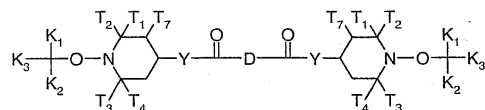
Z가 직접 결합인 경우, K_5 는 그룹 $-O-CH_2-CHOH-CH_2-N-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6R_7$ 또는 $-CH_2N^+R_5R_6R_7 X^-$ 이고,

X^- 및 기타 치환체는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 IIa1의 화합물.

화학식 IIa1



위의 화학식 IIa1에서,

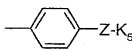
T_1 및 T_3 은 에틸이고,

T_2 , T_4 및 T_7 은 메틸이며,

D는 직접 결합, C_1-C_{12} 알킬렌 또는 페닐렌이고,

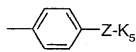
K_1 은 H이며,

K_2 는 메틸 또는 에틸이고,

K_3 은 그룹 $-CO-K_4$ 또는 이며,

K_4 는 $-Y-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6R_7$ 또는 $-Y-CH_2-CHOH-CH_2-N-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6R_7$ (여기서, Y는 O 또는 NR_9 이고, s는 0 내지 2의 수이다)이고,

R_9 는 수소, C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{18} 알케닐, C_3-C_{18} 알키닐, 페닐 또는 C_7-C_9 페닐알킬이며,

K_3 이  인 경우, Z는 $-CO-$ 또는 직접 결합이고,

Z가 $-CO-$ 인 경우, K_5 는 K_4 와 동일한 의미를 가지며,

Z가 직접 결합인 경우, K_5 는 그룹 $-O-CH_2-CHOH-CH_2-N-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6R_7$ 또는 $-CH_2N^+R_5R_6R_7 X^-$ 이고,

X^- 및 기타 치환체는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 4

(A) 부분적으로 삽입되거나 부분적으로 박리되거나 부분적으로 삽입 및 박리될 수 있고 교환 가능한 양이온을 갖는 천연 또는 합성 점토의 제1 수성 분산액을 제공하는 단계,

제1항에 기재된 화합물을 상기 분산액에 가하고 상기 양이온을 적어도 부분적으로 교환시키는 단계 및

(B) 상기 분산액에 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머를 가하고 상기 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머의 적어도 일부분을 중합시키는 단계를 포함하는, 단량체/중합체 점토 나노 복합체 분산액의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 단계(A)의 수성상이 단계(B)의 수행 전에 적어도 부분적으로 제거되는, 단량체/중합체 점토

나노 복합체 분산액의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 제1항에 기재된 화합물이, 점토의 중량을 기준으로 하여, 1 내지 100중량%의 양으로 첨가되는, 단량체/중합체 점토 나노 복합체 분산액의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머가 스티렌, 치환된 스티렌, 공액 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할라이드, 비닐리덴 할라이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 단량체/중합체 점토 나노 복합체 분산액의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 단량체가 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌 또는 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ 의 화합물[여기서, R_a 는 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬이고, R_b 는 NH_2 ; $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ (여기서, Me는 1가 금속 원자 또는 암모늄 이온이다); 글리시딜; 치환되지 않은 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시; 하나 이상의 N 원자 또는 O 원자, 또는 이들 두 원자 모두에 의해 차단된 $\text{C}_2\text{-C}_{100}$ 알콕시; 하이드록시-치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시; 치환되지 않은 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬아미노; 디($\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬)아미노; 하이드록시-치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬아미노; 하이드록시-치환된 디($\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬)아미노; $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 또는 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2 \text{An}^-$ (여기서, An^- 은 1가 유기산 또는 무기산의 음이온이다)이며, Z는 산소 또는 황이다]인, 단량체/중합체 점토 나노 복합체 분산액의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서, 메타크릴산 무수물, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 아크릴옥시프로피온산, (메트)아크릴옥시프로피온산, 스티렌 설푼산, 에틸메타크릴레이트-2-설푼산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판, 설푼산, 포스포에틸메타크릴레이트, 산 함유 단량체의 상응하는 염 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 산 함유 불포화 단량체가 첨가되는, 단량체/중합체 점토 나노 복합체 분산액의 제조방법.

청구항 10

제4항에 있어서, 단계(B)가, 블록 공중합체를 유도하는, 제1 에틸렌성 불포화 단량체와는 상이한 제2 에틸렌성 불포화 단량체를 사용하여 반복되는, 단량체/중합체 점토 나노 복합체 분산액의 제조방법.

청구항 11

제4항에 있어서, 상기 천연 또는 합성 점토가 스멕타이트, 필로실리케이트, 몬모릴로나이트, 사포니트, 바이텔라이트, 몬트로나이트, 헥토라이트, 스티븐사이트, 버미큘라이트, 카올리니트, 할로사이트, 합성 필로실리케이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 단량체/중합체 점토 나노 복합체 분산액의 제조방법.

청구항 12

제4항에 기재된 방법으로 수득할 수 있는 단량체/중합체 점토 나노 복합체 분산액.

청구항 13

부분적으로 삽입되거나 부분적으로 박리되거나 부분적으로 삽입 및 박리된 천연 또는 합성 점토와 제1항에 기재된 화합물의 수성 분산액을 포함하는 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 에틸렌성 불포화 단량체, 유기 용매 또는 이들 둘 다를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 에틸렌성 불포화 단량체를 중합시키기 위해 사용되는, 화학식 Ia, 화학식 Ib, 화학식 Ic, 화학식 Id, 화학식 Ie, 화학식 IIa 또는 화학식 IIIc의 화합물.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명세서

- [0001] 본 발명은 천연 또는 합성 점토로부터 삽입 및/또는 박리된 나노 입자를 제조하기 위한 조절된 유리 라디칼 중합 공정에서 중합 개시제/조절제로서 유용한 양이온성 알콕시아민에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 공정에 의해 제조된 개선된 나노 복합체 조성물 및, 예를 들면, 피복제, 밀봉제, 코르크, 접착제 및 플라스틱 첨가제로서의 이러한 나노 복합체 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0002] 중합체 특성을 개선시키는 한 가지 방법은 천연 또는 합성 점토 물질을 중합체에 가하여 복합체 물질을 형성시키는 것이다. 그러나, 점토를 중합체 속으로 도입시키는 것으로 중합체의 물리적 특성이 바람직하게 개선되지는 않으며, 특히 기계적 특성 및 광학 특성이 악영향을 받을 수 있다.
- [0003] 따라서, 미분된 천연 또는 합성 점토와 이로부터 적어도 부분적으로 삽입 및/또는 박리된 층들 및 에틸렌성 불포화 단량체 및/또는 중합체의 혼합물을 함유하는 나노 복합체 조성물은 최근 많은 관심을 끌어 왔다. 이러한 물질은, 예를 들면, 기계적 또는 광학적 특성에 대한 악영향을 피함으로써 분산된 점토의 목적하는 효과들과 조합된다.
- [0004] 이러한 조성물, 이의 제조방법, 및 중합체 및 피복제에서의 이의 용도는, 예를 들면, 국제 공개공보 제W0 02/24759호에 기재되어 있다. 몬모릴로나이트 점토, 아크릴레이트 단량체 및, 예를 들면, 과황산암모늄을 라디칼 개시제로서 사용하는 중합 공정이 기재되어 있다. 이러한 통상의 중합 공정에 의해 분자량 분포가 넓고 다분산도(PD)가 높은 중합체를 수득한다.
- [0005] 문헌[참조: Y. Sogah et al., J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 1615-1616]에는, 실리케이트 고정된 개시제를 사용하여 스티렌의 동일 반응계내에서의 활성 유리 라디칼 중합에 의해 분산된 나노 복합체 조성물의 합성이 기재

되어 있다. 사용된 니트록실 화합물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 알콕시아민이다. 소가(Sogah) 등이 조절된 유리 라디칼 중합에 의해 나노 복합체 조성물의 주요 제조 가능성을 언급해 왔지만, 공지된 개시제/조절제가 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 합당한 전환율로 허용되는 온도에서 중합시키기에 충분히 효과적이지 않으므로 스티렌에만 제한해 왔다.

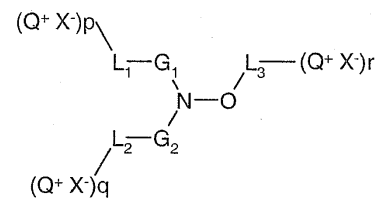
[0006] 본 발명은 양이온성 고정 그룹에 의해 천연 또는 합성 점토에 고정될 수 있으며 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티렌 및 기타 단량체에 대해 높은 반응성을 가짐으로써 분자량 분포가 좁은 조절된 분자량을 성취하는 알콕시아민을 제공한다. 이러한 화합물 중합에 의해 단시간내에 및 비교적 저온에서 단량체를 중합체로 높은 전환율로 성취한다.

[0007] 통상의 라디칼 중합과는 달리, 조절된 라디칼 중합에 의해 거의 균일하게 모든 성장 쇄의 분자량을 소정의 길이(낮은 다분산도)로 조절함으로써 삽입 및/또는 박리된 점토 입자의 거의 실질적인 분산을 유도한다.

[0008] 본 발명의 나노 복합체 조성물은 광학적으로 거의 투명하여 점토의 미분산을 나노미터 규모로 나타낼 수 있다.

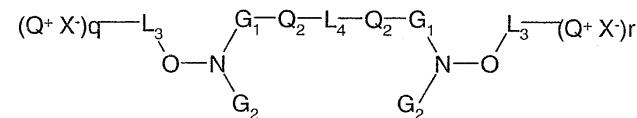
[0009] 본 발명의 한 가지 국면은 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물이다.

화학식 I



[0010]

화학식 II



[0011]

[0012] 위의 화학식 I 및 화학식 II에서,

[0013] G_1 및 G_2 는 독립적으로 치환되지 않은 C_1 - C_{18} 알킬 또는 페닐이 결합되어 있거나 CN, COC_1 - C_{18} 알킬, CO-페닐, $COOC_1$ - C_{18} 알킬, OC_1 - C_8 알킬, NO_2 , NHC_1 - C_8 알킬 또는 $N(C_1-C_{18})_2$ 알킬로 치환된 알킬 또는 페닐 그룹이 결합되어 있는 3급 탄소원자를 나타내거나,

[0014] G_1 과 G_2 중의 하나는 그룹 $-P(O)(OR_{22})_2$ (여기서, R_{22} 는 C_1 - C_{18} 알킬이다)이 결합된 2급 탄소원자이고 다른 하나는 위에서 정의한 바와 같거나,

[0015] G_1 과 G_2 는, 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께, 질소 원자에 대한 오르토 위치에서 4개의 C_1 - C_4 알킬 그룹(단, 질소 원자에 대한 오르토 위치에서의 상기 4개의 C_1 - C_4 알킬 그룹 중의 하나 이상은 메틸보다 고급 알킬이다) 또는 2개의 C_5 - C_{12} 스피로사이클로알킬 그룹으로 치환되고 하나 이상의 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 알콕시 또는 $=O$ 그룹으로 추가로 치환될 수 있으며 추가의 산소 또는 질소 원자에 의해 차단될 수 있는 5 내지 8원 헤테로사이클릭 환 또는 폴리사이클릭 또는 스피로사이클릭 5 내지 20원 헤테로사이클릭 환 시스템을 형성하며,

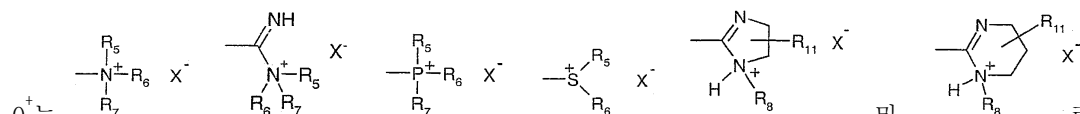
[0016] L_1 , L_2 및 L_4 는 직접 결합, R_1 -Y 또는 R_2 -C(O)-Y-(여기서, Y는 G_1 및/또는 G_2 에 결합되며 -O- 또는 $-NR_9$ 이다); C_1 -


C_{25} 알킬렌; -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, $\begin{array}{c} \diagup \\ N-R_3 \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \end{array}$ 및 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-N- \\ | \\ R_4 \end{array}$ 로 차단된 C_2 - C_{25} 알킬렌; 페닐렌; 및 C_5 - C_8 사이클로알킬렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 연결 그룹이고,

[0017] Y는 O 또는 NR_3 이고,

[0018] L_3 은 하나 이상의 탄소원자를 함유하는 그룹이며 상기 그룹으로부터 유도된 라디칼 $\bullet L_3-(Q^+X^-)$ 가 에틸렌성 불포화 단량체의 중합을 개시할 수 있도록 하고,

[0019] Q_2 는 직접 결합, O, NR_5 또는 NR_5R_6 이고,


[0020] Q^+ 는  로 이루어진 그룹

으로부터 선택된 양이온성 그룹[여기서, R_1 은 C_1 - C_{18} 알킬렌이고, R_2 는 직접 결합 또는 C_1 - C_{18} 알킬렌이고, R_3 은 수소 또는 C_1 - C_{18} 알킬이고, R_4 는 수소 또는 C_1 - C_8 알킬이고, R_5 , R_6 및 R_7 은 각각 서로 독립적으로 수소, 또는 각각 치환되지 않거나 할로젠, OH, NO_2 , CN 또는 C_1 - C_4 알콕시에 의해 치환될 수 있는 C_1 - C_8 알킬, C_3 - C_{12} 사이클로알킬, 페닐, C_7 - C_9 페닐알킬 또는 C_6 - C_{10} 헤테로아릴이거나, R_5 , R_6 및 R_7 은, 이들이 결합되어 있는 질소 또는 인 원자와 함께, 헤테로원자를 추가로 함유할 수 있는 3 내지 12원 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 환을 형성하고, R_8 은 수소, C_1 - C_{25} 알킬, 또는 산소, 황 또는  에 의해 차단된 C_3 - C_{25} 알킬; 또는 C_2 - C_{24} 알케닐이고, R_9 는 수소, 또는 각각 치환되지 않거나 하나 이상의 하이드록시, 할로젠 또는 C_1 - C_4 알콕시 그룹에 의해 치환될 수 있는 C_1 - C_{18} 알킬, C_3 - C_{18} 알케닐, C_3 - C_{18} 알키닐, 페닐 또는 C_7 - C_9 페닐알킬이다]이고,

[0021] X^- 는 하나 이상의 카복실산 그룹을 함유할 수 있는 C_1 - C_{18} 카복실산, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 니트라이드, 니트레이드, 하이드록사이드, 아세테이트, 하이드로젠 설페이트, 설페이트, C_1 - C_{18} 알콕시 설페이트, 방향족 또는 지방족 설포네이트, 카보네이트, 하이드로젠 카보네이트, 퍼클로레이트, 클로레이트, 테트라플루오로보레이트, 보레이트, 포스페이트, 하이드로젠포스페이트, 디하이드로젠포스페이트 또는 이들의 혼합물의 음이온이다]이고,





[0022] p, q 및 r은 서로 독립적으로 0 내지 10의 수이고, 이들 중 적어도 하나는 0이 아니다.

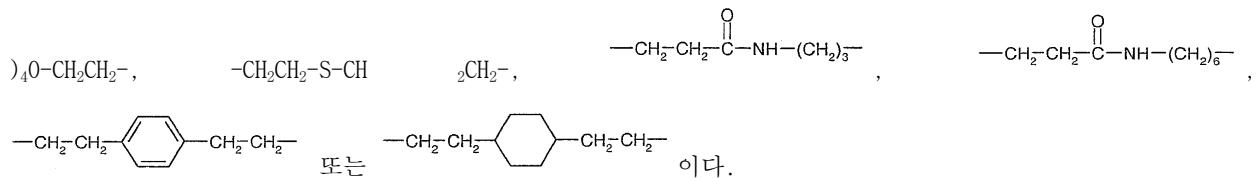
[0023] 탄소수 18 이하의 알킬은 직쇄 또는 분지쇄, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급 부틸, 이소부틸, 3급 부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1,1, 3-트리메틸헥실, 1,1, 3, 3-테트라메틸헵틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 또는 옥타데실이다.

[0024] 산소, 황 또는  에 의해 차단된 C_3 - C_{18} 알킬, 예를 들면, $CH_3-O-CH_2CH_2-$, $CH_3-S-CH_2CH_2-$, $CH_3-N(CH_3)-CH_2CH_2-$, $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2CH_2-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2CH_2-$ 또는 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-$ 이다.

[0025] C_7 - C_9 페닐알킬은, 예를 들면, 벤질, α -메틸벤질, α, α -디메틸벤질 또는 2-페닐에틸이다. 벤질 및 α, α -디메틸벤질이 바람직하다.

[0026] C_1 - C_{25} 알킬렌은 직쇄 또는 분지쇄 라디칼, 예를 들면, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 데카메틸렌, 도데카메틸렌 또는 옥타데카메틸렌이다.

[0027] $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, , , , , 페닐렌 또는 C_5 - C_8 사이클로알킬렌에 의해 차단된 C_2 - C_{25} 알킬렌은, 예를 들면, $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-S-CH_2-$, $-CH_2-N(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-$ 이다.

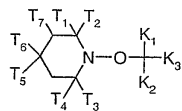


- [0028] 탄소수 2 내지 24의 알케닐은 직쇄 또는 분지쇄 라디칼, 예를 들면, 비닐, 프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-2,4-펜타디에닐, 3-메틸-2-부테닐, n-2-옥테닐, n-2-도데세닐, 이소-도데세닐, 올레일, n-2-옥타데세닐 또는 n-4-옥타데세닐이다. 탄소수 3 내지 18, 특히 3 내지 12, 예를 들면 3 내지 6, 특히 3 내지 4의 알케닐이 바람직하다.
- [0029] 탄소수 3 내지 18의 알킬닐은 직쇄 또는 분지쇄 라디칼, 예를 들면, 프로피닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 이소부티닐, n-2,4-펜타다이닐, 3-메틸-2-부티닐, n-2-옥티닐, n-2-도데시닐, 이소도데시닐이다.
- [0030] 할로겐은, 예를 들면, 염소, 브롬 또는 요오드이다. 염소 및 브롬이 바람직하다.
- [0031] 탄소수 25 이하의 알콕시는 직쇄 또는 분지쇄 라디칼, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, 펜틸옥시, 이소펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 데실옥시, 테트라데실옥시, 헥사데실옥시 또는 옥타데실옥시이다. 탄소수 1 내지 12, 특히 1 내지 8, 예를 들면, 1 내지 6이 바람직하다.
- [0032] 탄소수 25 이하의 알카노일옥시는 직쇄 또는 분지쇄 라디칼, 예를 들면, 아세톡시, 프로피오닐옥시, 부타노일옥시, 펜타노일옥시, 헥사노일옥시, 헵타노일옥시, 옥타노일옥시, 노나노일옥시, 데카노일옥시, 운데카노일옥시, 도데카노일옥시, 트리데카노일옥시, 테트라데카노일옥시, 펜타데카노일옥시, 헥사데카노일옥시, 헵타데카노일옥시, 옥타데카노일옥시, 이속사노일옥시 또는 도코사노일옥시이다. 탄소수 2 내지 18, 특히 2 내지 12, 예를 들면, 2 내지 6의 알카노일옥시가 바람직하다.
- [0033] 하이드록실-치환된 C₂-C₁₈알킬은 하이드록실 그룹을 바람직하게는 1 내지 3개, 특히 1 또는 2개 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 라디칼, 예를 들면, 하이드록시에틸, 3-하이드록시프로필, 2-하이드록시프로필, 4-하이드록시부틸, 3-하이드록시부틸, 2-하이드록시부틸, 5-하이드록시펜틸, 4-하이드록시펜틸, 3-하이드록시펜틸, 2-하이드록시펜틸, 6-하이드록시헥실, 5-하이드록시헥실, 4-하이드록시헥실, 3-하이드록시헥실, 2-하이드록시헥실, 7-하이드록시헵틸, 6-하이드록시헵틸, 5-하이드록시-헵틸, 4-하이드록시헵틸, 3-하이드록시헵틸, 2-하이드록시헵틸, 8-하이드록시옥틸, 7-하이드록시옥틸, 6-하이드록시옥틸, 5-하이드록시옥틸, 4-하이드록시옥틸, 3-하이드록시옥틸, 2-하이드록시옥틸, 9-하이드록시노닐, 10-하이드록시데실, 11-하이드록시운데실, 12-하이드록시도데실, 13-하이드록시트리데실, 14-하이드록시테트라데실, 15-하이드록시펜타데실, 16-하이드록시헥사데실, 17-하이드록시헵타데실, 18-하이드록시옥타데실이다.
- [0034] C₅-C₁₂사이클로알킬은, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 메틸사이클로펜틸 또는 사이클로옥틸이다.
- [0035] X⁻가 포화, 불포화 또는 방향족 카복실산의 1가 라디칼인 경우, 예를 들면, 아세틸, 카프로일, 스테아로일, 아크릴로일, 메타크릴로일, 벤조일 또는 β-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐 라디칼이다.
- [0036] X⁻가 디카복실산의 2가 라디칼인 경우, 예를 들면, 말로닐, 석시닐, 글루타닐, 아디포일, 수베로일, 세바코일, 말레오일, 이타코닐, 프탈로일, 디부틸말로닐, 디벤질말로닐, 부틸(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)말로닐 또는 비사이클로헵텐디카보닐 라디칼이다.
- [0037] X⁻가 트리카복실산의 3가 라디칼인 경우, 예를 들면, 트리멜리토일, 시트릴 또는 니트릴로트리아세틸 라디칼이다.
- [0038] 헤테로아릴은, 예를 들면, 피릴, 티오펜, 푸릴, 피리딜 또는 피리미딜이다.
- [0039] R₅, R₆ 및 R₇이 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 헤테로사이클릭 환을 형성하는 경우, 생성된 양이온은, 예를 들면, 피리디늄, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 이미다졸륨 또는 티아졸륨 양이온이다.
- [0040] 화학식 I 또는 화학식 II에서, 본 발명의 한 가지 양태에 있어서, -L₁(Q⁺X⁻), -L₂(Q⁺X⁻) 및 -L₃(Q⁺X⁻)는 그룹

$\begin{array}{c} K_1 \\ | \\ K_2 - C - K_3 \end{array}$ {여기서, K_1 및 K_2 는 수소, C_1 - C_{18} 알킬, C_5 - C_{12} 사이클로알킬, 페닐 또는 C_7 - C_9 페닐알킬이고, K_3 은 그룹
 $-COK_4$ 또는 $\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}Z-K_5$ [여기서, K_4 는 $-Y-[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-$ 또는 $-Y-CH_2-$
 $CHOH-CH_2-N^+R_5R_6X^- - \{[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-\}_u$ (여기서, s 는 0 내지 8의 수이고, t 는
0 내지 4의 수이고, u 는 0 또는 1이고, Y 는 $-O-$ 또는 $-NR_9$ 이거나, K_4 는 그룹 $\text{---}Y\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}Q^+X^-$,
 $\text{---}Y\text{---}\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+R_5X^-$ 또는 $\text{---}N(R_5)(R_6)P^+(R_7)X^-$ 이고, Z 는 $-C(O)-$ 또는 직접 결합이고, Z 가 $-C(O)-$ 인 경우, K_5 는 K_4 와 동
일한 의미를 가지며, Z 가 직접 결합인 경우, K_5 는 $Y-CH_2-CHOH-CH_2-N^+R_5R_6X^- - \{[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-$
 $(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-\}_u$, Q^+X^- , $-CH_2Q^+X^-$ 또는 $-CHCH_3Q^+X^-$ 이고, Y 는 $-O-$, $-NR_9$ 또는 직접 결합이고, Q^+X^- 는 $\begin{array}{c} R_5 \\ | \\ \text{---}N^+R_6R_7X^- \\ | \\ R_7 \end{array}$
또는 $\begin{array}{c} NH \\ | \\ \text{---}C \\ | \\ N^+R_5R_6R_7X^- \end{array}$ 이며, 기타 치환체는 위에서 정의한 바와 같다]이다}이다.

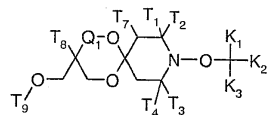
[0041] 바람직하게는, 본 발명의 화합물은 화학식 Ia, 화학식 Ib, 화학식 Ic, 화학식 Id 또는 화학식 Ie이다.

화학식 Ia



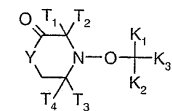
[0042]

화학식 Ib



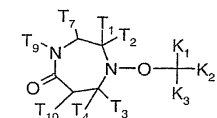
[0043]

화학식 Ic



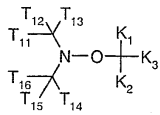
[0044]

화학식 Id



[0045]

화학식 Ie



[0046]

[0047]

[0048]

[0049]

[0050]

[0051]

[0052]

[0053]

[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

[0058]

[0059]

[0060]

$-L_3(Q^+X^-)$ 는 그룹 {여기서, K1 및 K2는 수소, C5-C12사이클로알킬, 페닐 또는 C7-C9페닐알킬이고, K3은 그

룹 $-COK_4$ 또는 [여기서, K4는 $-Y-[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-$ 또는 $-Y-CH_2-CHOH-CH_2-N^+R_5R_6X^- - \{[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-\}_u$ (여기서, s 및 t는 0 내지 4의 수이고,

u는 0 또는 1이다), K4는 그룹 , 또는 이고, Z는 $-C(O)-$ 또는 직접 결합이고, Z가 $-C(O)-$ 인 경우, K5는 K4와 동일한 의미를 가지며, Z가 직접 결합인 경우, K5는 $O-CH_2-CHOH-CH_2-N^+R_5R_6X^- - \{[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-\}_u$, Q^+X^- , $-CH_2Q^+X^-$ 또는 $-CHCH_3Q^+X^-$ 이고, Y는

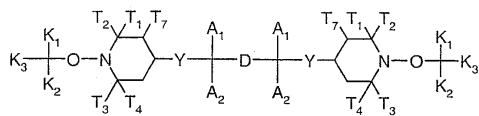
$-O-$ 또는 $-NR_9$ 이고, Q^+X^- 는 또는 이며, X^- 및 다른 치환체들은 위에서 정의한 바와 같다}이다.

[0061]

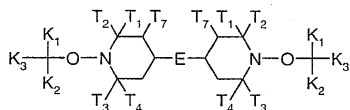
본 발명의 또 다른 양태에 있어서, 본 발명의 화합물은 화학식 IIa, 화학식 IIb, 화학식 IIc, 화학식 IIId 또는

화학식 IIe이다.

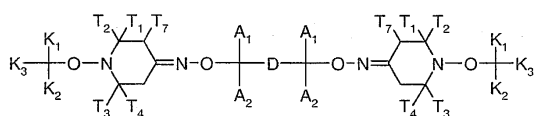
화학식 IIa



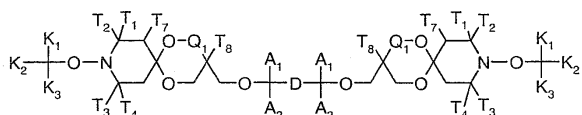
화학식 IIb



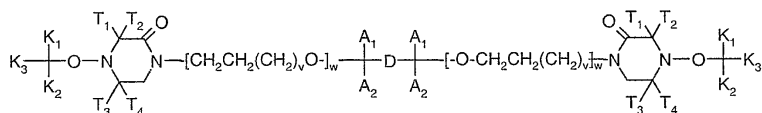
화학식 IIc



화학식 IId



화학식 IIe

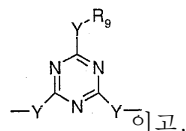


위의 화학식 IIa 내지 화학식 IIe에서,

A₁ 및 A₂는 독립적으로 수소이거나, 이들이 결합되어 있는 탄소원자와 함께, 카보닐 그룹 -C(O)-를 형성하고,

D는 직접 결합 또는 C₁-C₁₂알킬렌이거나, 하나 이상의 O, S 또는 NR₉ 원자에 의해 차단된 C₁-C₁₂알킬렌; C₅-C₁₂사이클로알킬렌 또는 페닐렌이고,

E는 그룹 -NR₉-(CH₂)_x-NR₉-(여기서, x는 2 내지 12의 수이다) 또는 그룹



v는 0 내지 10의 수이고,

w는 0 또는 1이고,

Q₁은 직접 결합 또는 -CH₂- 그룹이고,


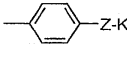
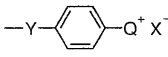
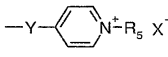
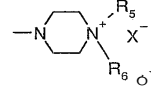
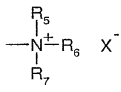
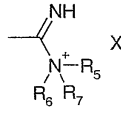
Q₁이 직접 결합인 경우, T₈은 수소이고,

Q₁이 -CH₂-인 경우, T₈은 수소, 메틸 또는 에틸이고,

[0076] Y는 -O- 또는 -NR₉이고,

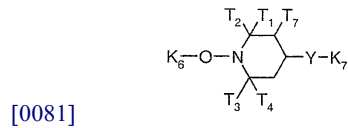
[0077] T₁, T₂, T₃ 및 T₄는 독립적으로 메틸 또는 에틸이고, 이들 중 적어도 하나는 에틸이며,

[0078] T₇은 독립적으로 수소 또는 메틸이고,

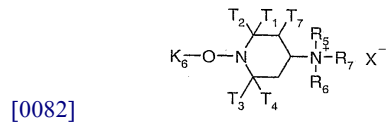
[0079] -L₃(Q⁺X⁻)는 그룹  {여기서, K₁ 및 K₂는 수소, C₅-C₁₂사이클로알킬, 페닐 또는 C₇-C₉페닐알킬이고, K₃은 그룹 -COK₄ 또는  [여기서, K₄는 -Y-[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻ 또는 -Y-CH₂-CHOH-CH₂-N⁺R₅R₆X⁻-{[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻}]_u(여기서, s 및 t는 0 내지 4의 수이고, u는 0 또는 1이다)이거나, K₄는 그룹 ,  또는  이고, Z는 -C(O)- 또는 직접 결합이고, Z가 -C(O)-인 경우, K₅는 K₄와 동일한 의미를 가지며, Z가 직접 결합인 경우, K₅는 O-CH₂-CHOH-CH₂-N⁺R₅R₆X⁻-{[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻}]_u, Q⁺X⁻, -CH₂Q⁺X⁻ 또는 -CHCH₃Q⁺X⁻이고, Q⁺X⁻는  또는  X⁻ 이고, X⁻ 및 다른 치환체들은 위에서 정의한 바와 같다}이다.

[0080] 화학식 IIIa, 화학식 IIIb, 화학식 IIIc, 화학식 IIId 또는 화학식 IIIe의 화합물이 또한 바람직하다.

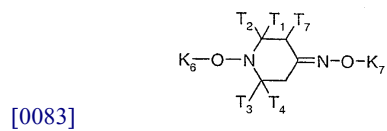
화학식 IIIa



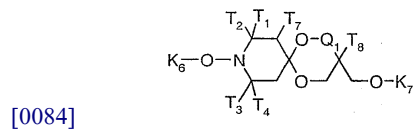
화학식 IIIb



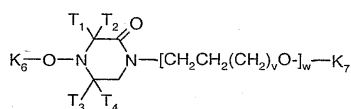
화학식 IIIc



화학식 IIId



화학식 IIIe



[0085]

[0086]

[0087]

[0088]

[0089]

[0090]

[0091]

[0092]

[0093]

[0094]

[0095]

위의 화학식 IIIa 내지 화학식 IIIe에서,

T_1 , T_2 , T_3 및 T_4 는 독립적으로 메틸 또는 에틸이고, 이들 중 적어도 하나는 에틸이고,

T₇은 수소 또는 메틸이고,

Y는 $-O-$ 또는 $-NR_9$ 이고,

Q_1 은 직접 결합 또는 $-\text{CH}_2-$ 그룹이고,

Q_1 이 직접 결합인 경우, T_8 은 수소이고,

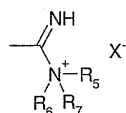
Q_1 이 $-\text{CH}_2-$ 인 경우, T_8 은 메틸 또는 에틸이고,

v 는 0 내지 10의 수이고,

w 는 0 또는 1이고,

K_7 은 그룹 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^- - \{[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-\text{CH}_2]_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^- \}_t-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{X}^-$ (여기서, s 및 t 는 0 내지 4의 수이고, u 는 0 또는 1이다) 또는 그룹 $-\text{D}_1-\text{Q}^+\text{X}^-$ (여기서, D_1 은 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬렌; 하나 이상의 0, S 또는

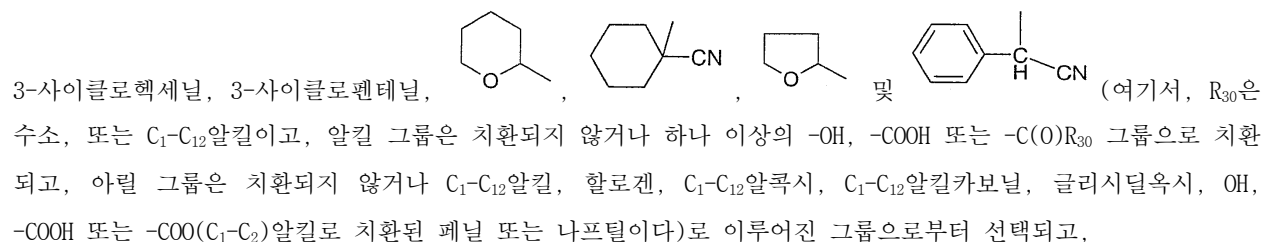
NR₉ 원자에 의해 차단된 C₁-C₁₂알킬렌; C₅-C₁₂사이클로알킬렌 또는 페닐레이고, Q⁺X⁻는



이다)이고,

[0096]

K_6 은 $-\text{CH}_2\text{-아릴}$, $\text{알킬}(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-아릴}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-아릴}$, $\text{알킬}(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-}\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-아릴}$, $(\text{C}_5\text{-C}_6\text{사이클로알킬})_2\text{CCN}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{알킬})_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬-CR}_{30}\text{-C(O)-(C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{알킬-CR}_{30}\text{-C(O)-(C}_6\text{-C}_{10})\text{아릴}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬-CR}_{30}\text{-C(O)-(C}_1\text{-C}_{12})\text{알콕시}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬-CR}_{30}\text{-C(O)-페녹시}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬-CR}_{30}\text{-C(O)-N-디}(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬-CR}_{30}\text{-CO-NH}(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬-CR}_{30}\text{-CO-NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH=CH-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH-페닐}$, $-\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$



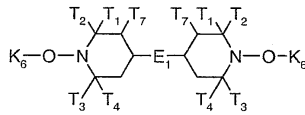
[0097]

X^- 및 기타 치환체는 위에서 정의한 바와 같다.

[0098]

화학식 IVa의 화합물이 특히 적합하다.

화학식 IVa



[0099]

[0100]

[0101]

[0102]

T₁, T₂, T₃ 및 T₄는 독립적으로 메틸 또는 에틸이고, 이들 중 적어도 하나는 에틸이고,

T₇은 수소 또는 메틸이고,

E₁은 (여기서, x는 2 내지 12의 수이고, X⁻ 및 기타 치환체는 위에서 정의한 바와 같다)이고,

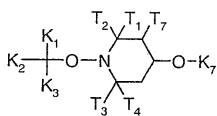
[0103]

K₆은 -CH₂-아릴, , -CH₂-CH₂-아릴, , (C₅-C₆사이클로알킬)₂CCN, (C₁-C₁₂알킬)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, (C₁-C₁₂)알킬-CR₃₀-C(O)-(C₁-C₁₂)알킬, (C₁-C₁₂)알킬-CR₃₀-C(O)-(C₆-C₁₀)아릴, (C₁-C₁₂)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂)알콕시, (C₁-C₁₂)알킬-CR₃₀-C(O)-페녹시, (C₁-C₁₂)알킬-CR₃₀-C(O)-N-디(C₁-C₁₂)알킬, (C₁-C₁₂)알킬-CR₃₀-CO-NH(C₁-C₁₂)알킬, (C₁-C₁₂)알킬-CR₃₀-CO-NH₂, -CH₂CH=CH-CH₃, -CH₂-C(CH₃)=CH₂, -CH₂-CH=CH-페닐, -CH₂-C≡CH, 3-사이클로헥세닐, 3-사이클로펜테닐, , , 및 (여기서, R₃₀은 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이고, 알킬 그룹은 치환되지 않거나 하나 이상의 -OH, -COOH 또는 -C(O)R₃₀ 그룹으로 치환되고, 아릴 그룹은 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬, 할로젠, C₁-C₁₂알콕시, C₁-C₁₂알킬카보닐, 글리시딜 옥시, OH, -COOH 또는 -COO(C₁-C₁₂)알킬로 치환된 페닐 또는 나프틸이다)로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0104]

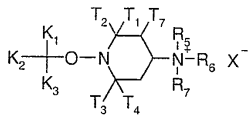
화학식 Va, 화학식 Vb, 화학식 Vc, 화학식 Vd 또는 화학식 Ve의 화합물이 또한 바람직하다.

화학식 Va



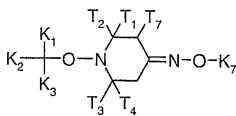
[0105]

화학식 Vb



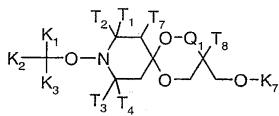
[0106]

화학식 Vc

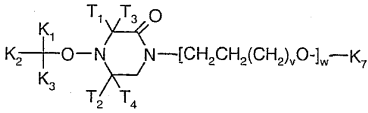


[0107]

화학식 Vd



화학식 Ve



위의 화학식 Va 내지 화학식 Ve에서,

T₁, T₂, T₃ 및 T₄는 독립적으로 메틸 또는 에틸이고, 이들 중 적어도 하나는 에틸이고,

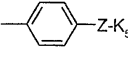
T₇은 수소 또는 메틸이고,

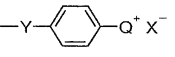
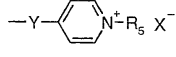
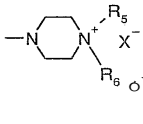
Q₁은 직접 결합 또는 -CH₂- 그룹이고,

Q₁이 직접 결합인 경우, T₈은 수소이고,

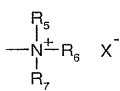
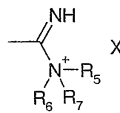
Q₁이 -CH₂-인 경우, T₈은 메틸 또는 에틸이고,

K₁ 및 K₂는 수소, C₅-C₁₂사이클로알킬, 페닐 또는 C₇-C₉페닐알킬이고,

K₃는 그룹 -COK₄ 또는  [여기서, K₄는 Y-[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻ 또는 -Y-CH₂-CHOH-CH₂-N⁺R₅R₆X⁻ -{[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻}]_u(여기서, s 및 t는 0 내지 4의

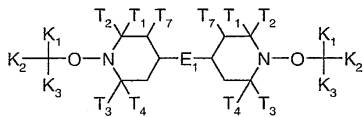
수이고, u는 0 또는 1이다)이거나, K₄는 그룹 ,  또는  이고, Z는 -C(O)- 또는 직접 결합이고, Z가 -C(O)-인 경우, K₅는 K₄와 동일한 의미를 가지며, Z가 직접 결합인 경우, K₅는 그룹 O-CH₂-CHOH-CH₂-N⁺R₅R₆X⁻ -{[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻}]_u, Q⁺X⁻, -CH₂Q⁺X⁻ 또는 -CHCH₃Q⁺X⁻이다]이고,

K₇은 그룹 -CH₂-CHOH-CH₂-N⁺R₅R₆X⁻ -{[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻}]_u(여기서, s 및 t는 0 내지 4의 수이고, u는 0 또는 1이다) 또는 그룹 -D₁-Q⁺X⁻(여기서, D₁은 C₁-C₁₂알킬렌; 하나 이상의 0, S 또는 NR₉ 원자로 차단된 C₁-C₁₂알킬렌; C₅-C₁₂사이클로알킬렌 또는 페닐렌이고, Q⁺X⁻는 위에서 정의한 바와 같다)이고,

Q⁺X⁻는  또는  이고, X⁻ 및 다른 치환체들은 위에서 정의한 바와 같다.

또한, 화학식 VIa의 화합물이 바람직하다.

화학식 VIa



[0121]

[0122]

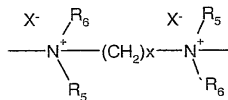
[0123]

[0124]

위의 화학식 VIa에서,

T₁, T₂, T₃ 및 T₄는 독립적으로 메틸 또는 에틸이고, 이들 중 적어도 하나는 에틸이고,

T₇은 수소 또는 메틸이고,



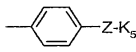
[0125]

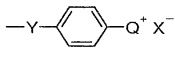
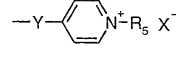
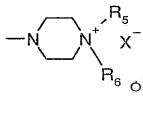
E₁은 (여기서, x는 2 내지 12의 수이다)이고,

[0126]

K₁ 및 K₂는 수소, C₅-C₁₂사이클로알킬, 페닐 또는 C₇-C₉페닐알킬이고,

[0127]

K₃은 그룹 -COK₄ 또는  [여기서, K₄는 Y-[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻ 또는 -Y-CH₂-CHOH-CH₂-N⁺R₅R₆X⁻ -{[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻]_u (여기서, s 및 t는 0 내지 4의

수이고, u는 0 또는 1이다)이거나, K₄는 그룹 ,  또는  이고, Z는 -C(O)- 또는 직접 결합이고, Z가 -C(O)-인 경우, K₅는 K₄와 동일한 의미를 가지며, Z가 직접 결합인 경우, K₅는 O-CH₂-CHOH-CH₂-N⁺R₅R₆X⁻ -{[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻]_u, Q⁺X⁻, -CH₂Q⁺X⁻ 또는 -CHCH₃Q⁺X⁻ 이다]이고,

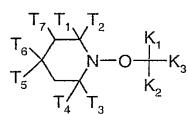
[0128]

X⁻ 및 다른 치환체들은 위에서 정의한 바와 같다.

[0129]

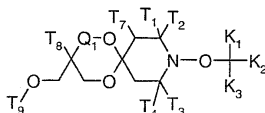
화학식 Ia1, 화학식 Ib1, 화학식 Ic1, 화학식 Id1 또는 화학식 Ie1의 화합물이 특히 유리하다.

화학식 Ia1



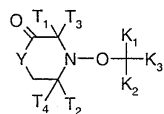
[0130]

화학식 Ib1



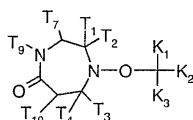
[0131]

화학식 Ic1

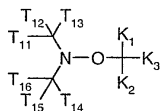


[0132]

화학식 Id1



화학식 Ie1



위의 화학식 Ia1 내지 화학식 Ie1에서,

Q₁은 직접 결합 또는 CH₂이고,

T₁ 및 T₃은 에틸이고,

T₂ 및 T₄는 메틸이고,

T₇은 메틸 또는 H이고,

Q₁이 직접 결합인 경우 T₈은 H이고, Q₁이 CH₂인 경우 T₈은 메틸 또는 에틸이고,

T₇이 메틸인 경우, T₁₀은 H이거나, T₇이 H인 경우, T₁₀은 메틸이고,

T₁₁, T₁₂, T₁₃, T₁₄, T₁₅ 및 T₁₆은 독립적으로 메틸 또는 에틸이거나,

T₁₁은 H이고, T₁₂는 이소프로필이고, T₁₃은 페닐이고, T₁₄, T₁₅ 및 T₁₆은 메틸이거나,

T₁₁은 H이고, T₁₂는 -P(=O)(OC₂H₅)₂이고, T₁₃은 3급 부틸이고, T₁₄, T₁₅ 및 T₁₆은 메틸이거나,

T₁₁ 및 T₁₄는 -CH₂O-T₉이고, T₁₂ 및 T₁₅는 메틸 또는 페닐이고, T₁₃ 및 T₁₆은 메틸 또는 에틸이거나,

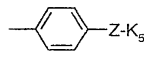
T₁₁, T₁₂, T₁₃, T₁₄ 및 T₁₅는 메틸이고, T₁₆은 그룹 -CO-O-R₉ 또는 -CON(R₉)₂이거나,

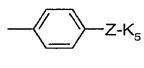
T₁₁, T₁₂ 및 T₁₃은 -CH₂OH이고, T₁₄는 H이고, T₁₅는 이소프로필이고, T₁₆은 페닐이고,

T₉는 수소, R₉ 또는 -C(O)-R₉(여기서, R₉는 수소, C₁-C₁₈알킬, C₃-C₁₈알케닐, C₃-C₁₈알키닐, 페닐 또는 C₇-C₉페닐알킬이다)이고,

K₁은 H이고,

K₂는 메틸 또는 에틸이고,

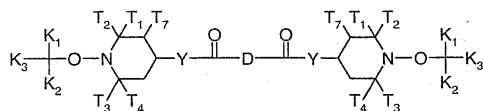
K₃은 그룹 -CO-K₄ 또는  [여기서, K₄는 -Y-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺X⁻R₅R₆R₇ 또는 -Y-CH₂-CHOH-CH₂-N-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺X⁻R₅R₆R₇(여기서, Y는 O 또는 NR₉이고, s는 0 내지 2의 수이다)이다]이고,

K₃이  인 경우, Z는 -CO- 또는 직접 결합이고, Z가 -CO-인 경우, K₅는 K₄와 동일한 의미를 가지며, Z가 직접 결합인 경우, K₅는 그룹 -O-CH₂-CHOH-CH₂-N-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺X⁻R₅R₆R₇ 또는 -CH₂N⁺R₅R₆R₇X⁻이고,

X⁻ 및 기타 치환체는 위에서 정의한 바와 같다.

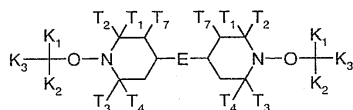
[0154] 또한, 화학식 IIa1, 화학식 IIb1, 화학식 IIc1 또는 화학식 IId1의 화합물이 특히 유리하다.

화학식 IIa1



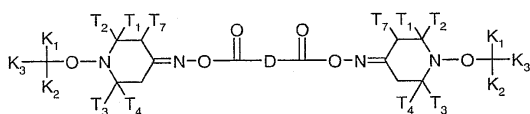
[0155]

화학식 IIb1



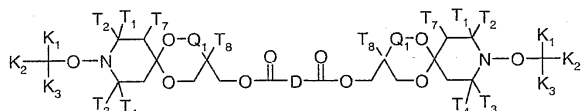
[0156]

화학식 IIc1



[0157]

화학식 IId1



[0158]

[0159] 위의 화학식 IIa1 내지 화학식 IId1에서,

[0160] Q1은 직접 결합 또는 CH2이고,

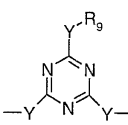
[0161] T1 및 T3은 에틸이고,

[0162] T2, T4 및 T7은 메틸이고,

[0163] Q1이 직접 결합인 경우, T8은 H이고,

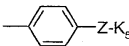
[0164] Q1이 CH2인 경우, T8은 메틸 또는 에틸이고,

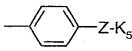
[0165] D는 직접 결합, C1-C12알킬렌 또는 페닐렌이고,

[0166] E는 -NR5-(CH2)x-NR5-(여기서, x는 2 내지 12의 수이다) 또는 그룹  (여기서, Y는 =NR9이다)이고,

[0167] K1은 H이고,

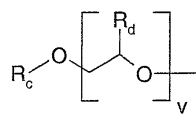
[0168] K2는 메틸 또는 에틸이고,


[0169] K3은 그룹 -CO-K4 또는  [여기서, K4는 -Y-CH2-CH2-(CH2)s-N+X- R5R6R7 또는 -Y-CH2-CHOH-CH2-N-CH2-CH2-(CH2)s-N+X- R5R6R7 (여기서, Y는 O 또는 NR9이고, s는 0 내지 2의 수이다)이고; R9는 수소, C1-C18알킬, C3-C18알킬닐, 페닐 또는 C7-C9페닐알킬이고,

- [0170] K_3 이  인 경우, Z는 -CO- 또는 직접 결합이고; Z가 -CO-인 경우, K_5 는 K_4 와 동일한 의미를 가지며, Z가 직접 결합인 경우, K_5 는 그룹 $-O-CH_2-CHOH-CH_2-N-CH_2-CH_2-(CH_2)_5-N^+X^-R_5R_6R_7$ 또는 $-CH_2N^+R_5R_6R_7X^-$ 이고,
- [0171] X^- 및 기타 치환체는 위에서 정의한 바와 같다.
- [0172] 위의 화합물들의 전구체는 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 개방쇄 알콕시아민의 제조방법은, 예를 들면, 국제 공개공보 제WO 99/03894호 또는 제WO 00/07981호에 기재되어 있다. 테트라알킬 피페리딘을 기본으로 한 알콕시아민은, 예를 들면, GB 제2 335 290호 또는 GB 제2 361 235호에 기재되어 있다. 추가의 헤테로사이클릭 알콕시아민은 GB 제2 342 649호에 기재되어 있다.
- [0173] 양이온성 잔기를 알콕시아민 분자 속으로 도입시키는 방법은 4급화된 적합한 전구체 알콕시아민을 먼저 제조하는 것으로 이루어진다. 이러한 알콕시아민의 예로는 표 1에 예시되어 있다. 비양이온성 전구체는 4급화할 수 있는 적합한 친수성 그룹을 갖는 적합한 빌딩 차단재를 사용하여 인용된 문헌에 기재된 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 이러한 그룹의 몇몇 예로는 1급, 2급 또는 3급 아민 그룹, 피리딜, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 이미다졸릴, 티아졸릴 그룹, 트리알킬 또는 트리아릴 또는 알킬아릴포스핀 그룹 또는 티오에테르 그룹이다. 알킬 할라이드, 알킬 설포네이트, 알킬 카보네이트, 트리알킬옥소늄염, 에폭사이드 등과 같은 다양한 친전자체에 의해 4급화될 수 있다. 특정한 경우는 산을 사용한 이의 양성자화에 의해 인용된 친핵성 그룹의 양성자화에 의한 양이온성 잔기의 형성이다. 양이온성 알콕시아민의 소정의 특정한 음이온은, 예를 들면, 이온 교환기 또는 익히 공지된 이온 상호교환반응을 사용하여 상이한 양이온에 대해 교환될 수 있다.
- [0174] 본 발명의 추가의 국면은
- [0175] (A) 부분적으로 삽입 및/또는 박리될 수 있고 교환 가능한 양이온을 갖는 천연 또는 합성 점토의 제1 수성 분산액을 제공하는 단계,
- 제1항에 따르는 화합물을 상기 분산액에 가하고, 양이온을 적어도 부분적으로 교환시키는 단계 및
- [0176] (B) 상기 분산액에 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 가하여 에틸렌성 불포화 단량체의 적어도 일부분을 중합시키는 단계를 포함하는, 단량체/중합체 점토 나노 복합체 분산액의 제조방법을 제공한다.
- [0177] 점토 물질은 전형적으로 미분되며 판상 특성을 갖는 수화된 규산알루미늄염으로 이루어진다. 이러한 점토 무기물의 결정질 구조는 $AlO(OH)_2$ 팔면체의 층에 결합되어 있는 SiO_4 사면체의 층들의 조합으로 구성되는 다층 구조이다. 층상 점토 물질의 한정된 내층 공간을 일컫는, 소위 "갤러리"가 형성된다. 점토 물질에 따라, 갤러리는 물 및/또는 기타 성분, 예를 들면, 칼륨, 나트륨 또는 칼슘 양이온을 포함할 수 있다. 점토 무기물은 이의 구성층 및 양이온의 조합에 따라 다양하다. 사면체 네트워크에서 Si^{4+} 이온을 Al^{3+} 또는 Fe^{3+} 로 치환시키거나, 팔면체 네트워크에서 다른 양이온을 Al^{3+} , Mg^{2+} 또는 Fe^{2+} 로 치환시키는 것과 같은, 점토 무기물의 양이온의 동형 치환이 전형적으로 발생하며 점토 구조에 순수한 음전하를 부여할 수 있다. 물분자, 또는 나트륨 또는 칼륨 양이온과 같은, 점토의 갤러리내의 천연 원소는 순수한 전하로 인한 점토층의 표면에 부착된다.
- [0178] 삭제
- [0179] 나노 복합체는 이 성분들 중의 하나 이상이 하나 이상의 차원, 예를 들면, 나노미터 크기 범위에서 길이, 폭 또는 두께를 갖는 조성물이다. 본원에서 사용되는 용어 나노 복합체는 중합체 분자가 적어도 부분적으로 박리된 점토 층들 중에 존재하는 물질 층을 의미한다.
- [0180] 본원에서 사용되는 용어 "삽입된 나노 복합체"는 점토 층들 사이에 규칙 삽입을 포함하는 나노 복합체를 언급한다.
- [0181] 본원에서 사용되는 용어 "박리된 나노 복합체"는 1nm 두께의 점토 층이 나노/마이크로 규모에 복합체 구조를 형성하는 매트릭스(올리고머/중합체) 속에 분산되어 있는 나노 복합체를 언급한다.
- [0182] 점토 물질은 시판품이며, 예를 들면, 쥐드-케미에 인크.(Sud-Chemie Inc.; 독일 소재)가 제공한다.
- [0183] 바람직하게는, 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머는 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, i-부틸렌, 스티렌, 치환

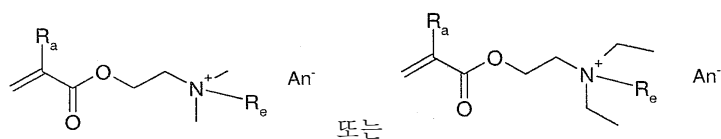
된 스티렌, 공액 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할라이드 및 비닐리텐 할라이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.



[0184] 특히, 에틸렌성 불포화 단량체는 에틸렌; 프로필렌; n-부틸렌; i-부틸렌; 이소프렌; 1,3-부타디엔; α-C₅-C₁₈알켄; 스티렌; α-메틸 스티렌; p-메틸 스티렌; 화학식 CH₂=C(R_a)-(C=Z)-R_b의 화합물(여기서, R_a는 수소 또는 C₁-C₄알킬이고, R_b는 NH₂, O⁻(Me)⁺, 글리시딜, 치환되지 않은 C₁-C₁₈알콕시, 하나 이상의 N 및/또는 O 원자에 의해 치환된 C₂-C₁₀₀알콕시 또는 하이드록시-치환된 C₁-C₁₈알콕시, 치환되지 않은 C₁-C₁₈알킬아미노, 디(C₁-C₁₈알킬)아미노, 하이드록시-치환된 C₁-C₁₈알킬아미노, 하이드록시-치환된 디(C₁-C₁₈알킬)아미노, -O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ 또는 -O-CH₂-CH₂-N⁺H(CH₃)₂ An⁻(여기서, An⁻은 1가 유기산 또는 무기산의 음이온이고, Me는 1가 금속 원자 또는 암모늄 이온이고, Z는 산소 또는 황이다)이다.

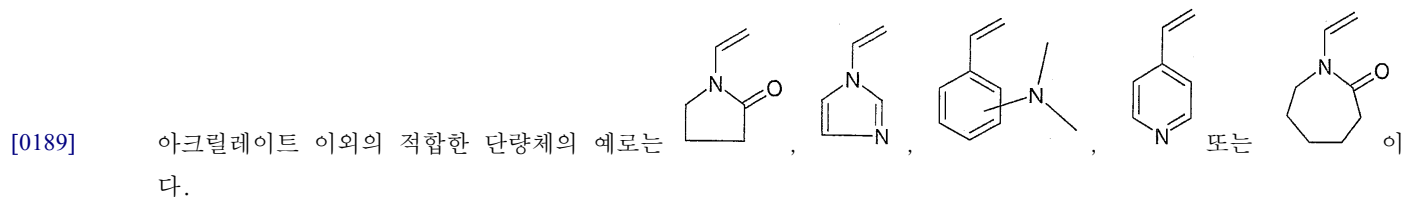
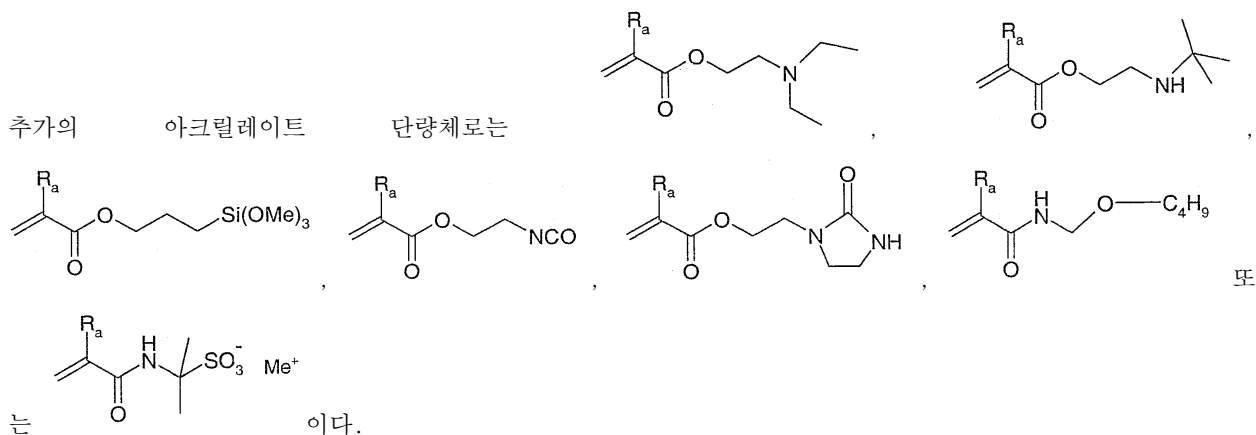


[0185] 하나 이상의 0원자로 차단된 C₂-C₁₀₀알콕시로서의 R_d의 예로는 화학식 의 화합물(여기서, R_c는 C₁-C₂₅알킬, 페닐 또는 C₁-C₁₈ 알킬에 의해 치환된 페닐이고, R_d는 수소 또는 메틸이고, n는 1 내지 50의 수이다)이다. 이들 단량체는, 예를 들면, 상응하는 알콕실화 알콜 또는 페놀을 아크릴화하여 비이온성 계면활성제로부터 유도된다. 반복 단위는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다.

[0186] 적합한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체의 추가의 예로는 다음과 같다:



[0187]  또는  (여기서, An⁻ 및 R_a는 위에서 정의한 바와 같은 의미를 가지며, R_e는 메틸 또는 벤질이다). An⁻는 바람직하게는 Cl⁻, Br⁻ 또는 ⁻O₃S-CH₃이다.



[0190] 바람직하게는, R_a는 수소 또는 메틸이고, R_b는 NH₂, 글리시딜, 치환되지 않거나 하이드록시로 치환된 C₁-C₄알콕시, 치환되지 않은 C₁-C₄알킬아미노, 디(C₁-C₄알킬)아미노, 하이드록시-치환된 C₁-C₄알킬아미노 또는 하이드록시-치환된 디(C₁-C₄알킬)아미노이고, Z는 산소이다.

- [0191] 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 3급 부틸아크릴레이트, 하이드록시에틸아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 디메틸아미노프로필-메타크릴아미드이다.
- [0192] 에틸렌성 불포화 단량체가 C_1 - C_{18} 알킬 메타크릴레이트, C_1 - C_{18} 알킬 아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 아크릴산, 이타콘산, 메타크릴산, 부타디엔, 비닐 아세테이트, 비닐 베르사 테이트(versate), 스티렌, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 비닐 방향족 단량체, 디비닐벤젠, 디비닐피리딘, 디비닐톨루엔, 디알릴 프탈레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디비닐크실렌, 디비닐에틸벤젠, 디비닐설펜, 디비닐케톤, 디비닐설파이트, 디알릴 말레에이트, 디알릴 푸마레이트, 디알릴 석시네이트, 디알릴 카보네이트, 디알릴 말로네이트, 디알릴 옥살레이트, 디알릴 아디페이트, 디알릴 세바케이트, 디비닐 세바케이트, 디알릴 타르트레이트, 디알릴 실리케이트, 트리알릴 트리카브알레이트, 트리알릴 아코니테이트, 트리알릴 시트레이트, 트리알릴 포스페이트, N,N-메틸렌 디메타크릴아미드, N,N-메틸렌 디메타크릴아미드, N,N-에틸렌디아크릴아미드, 트리비닐벤젠; 글리콜의 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 레조르시놀, 모노티오 및 디티오 유도체의 폴리비닐 에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0193] 메타크릴산 무수물, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 아크릴옥시프로피온산, (메트)아크릴옥시프로피온산, 스티렌 설펜산, 에틸메타크릴레이트-2-설펜산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판, 설펜산, 포스포에틸메타크릴레이트, 산 함유 단량체의 상응하는 염 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된, 산 함유 불포화 단량체가 첨가된 공정이 특히 바람직하다.
- [0194] 본 발명의 한 가지 양태에 있어서, 단계(A)의 수성상이 단계(B)를 수행하기 전에 적어도 부분적으로 제거되는 공정이 수행된다.
- [0195] 이는 또한 단계(B)에서 유기 용매가 추가로 첨가되는 것이 가능하다.
- [0196] 중합이 60 내지 160°C의 온도에서 열을 가함에 의해 수행되는 공정이 바람직하다.
- [0197] 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물이, 점토의 중량을 기준으로 하여, 1 내지 100중량%의 양으로 첨가되는 공정이 바람직하다.
- [0198] 바람직하게는, 단계(B)에서 첨가된 에틸렌성 불포화 단량체와 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물이 적어도 부분적으로 삽입되는 단계(A)의 점토간의 중량비는 500:1 내지 1:5인 것이 바람직하다.
- [0199] 본 발명의 특정 양태에서, 양이온성 계면활성제의 그룹으로부터 선택된 추가의 양이온성 화합물이 단계(A)에 첨가되는 공정이 수행된다.
- [0200] 전형적인 계면활성제는 아미노산 또는 알킬암모늄 이온이다.
- [0201] 아미노산 계면활성제는 양성자를 $COOH$ 그룹으로부터 점토 무기물의 양이온과 교환할 수 있는 NH_3^+ 그룹을 형성하는 NH_2 그룹으로 전달한다.
- [0202] 예를 들면, 알킬암모늄 이온은 $CH_3-(CH_2)_n-NH_3^+$ (여기서, n은 1 내지 18이다)이다. 알킬암모늄 양이온은 삽입된 상태에서 생성되는 점토 소판 사이에 존재하는 양이온을 자연 발생 양이온과 용이하게 교환되는 것으로 생각된다.
- [0203] 또한, 블록 공중합체를 유도하는, 제1 에틸렌성 불포화 단량체와는 상이한 제2 에틸렌성 불포화 단량체를 사용하여 공정 단계(B)를 반복할 수 있다.
- [0204] 점토는 천연 또는 합성 점토 물질일 수 있다.
- [0205] 점토 물질이 합성 물질인 경우, 예를 들면, SiO_2 [예: 테구사(Degussa)가 제조한 Aerosil^R; 듀퐁(DuPont)이 제

조한 Ludox^R; 니산 케미칼(Nissan Chemical)이 제조한 Snowtex^R; 바이엘(Bayer)이 제조한 Levasil^R; 또는 후지 실리시아 케미칼(Fuji Silysia Chemical)이 제조한 Sylsia^R; 콜로이드성 실리카[예: Klebosol^R], 또는 유기 졸[예: 클라리안트(Clariant)가 제조한 Highlink^R]와 같이, 기상 또는 졸-겔 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0206] 전형적인 점토는 천연 또는 합성 필로실리케이트이며, 이는 유기 친화적으로 개질된 몬모릴로나이트[예: 나노코르(Nanocor)가 제조한 Nanomer^R 또는 쥐드케미에(Suedchemie)가 제조한 Nanofil^R], 벤토니트[예: 서던 클레이 프로덕츠(Southern Clay Products)가 제조한 Cloisite^R], 바이델리트(beidellite), 헥토리트(hectorite), 사포니트(saponite), 논트로니트(nonttronite), 사우코니트(sauconite), 버미쿨리트(vermiculite), 레딕이트(ledikite), 마가디트(magadiite), 케냐이트(kenyaite) 또는 스테벤사이트(stevensite)일 수 있다.

[0207] 이들 물질은 천연 상태로 또는 부분적으로 삽입된 상태로 시판된다.

[0208] 천연 또는 합성 점토가 스멕타이트, 필로실리케이트, 몬모릴로나이트, 사포니트, 바이델라이트, 몬트로나이트, 헥토리이트, 버미쿨라이트, 카올리니트, 할로사이트, 합성 필로실리케이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 공정이 특히 바람직하다.

[0209] 몬모릴로나이트가 가장 바람직하다.

[0210] 본 발명의 추가의 국면은 위에서 언급한 바와 같은 공정에 의해 수득할 수 있는 단량체/중합체 점토 나노 복합체 분산액; 부분적으로 삽입 및/또는 박리된 천연 또는 합성 점토의 수성 분산액을 포함하는 조성물; 및 에틸렌성 불포화 단량체 및/또는 유기 용매를 추가로 함유하는 조성물이다.

[0211] 본 발명의 또 다른 국면은 에틸렌성 불포화 단량체를 중합시키기 위한 화학식 I 또는 화학식 II의 용도와 페인트, 피복재, 잉크, 접착제, 반응성 회석제 또는 영이소성 물질에서의 첨가제로서의 위에서 언급한 바와 같은 공정에 따라서 수득할 수 있는 단량체/중합체 점토 나노 복합체 분산액의 용도이다.

[0212] 다음 실시예는 본 발명을 예시한다.

[0213] A) 화합물의 제조 실시예

[0214] 실시예 A1: {4-[1-(4-3급 부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸-3-옥소-피페라진-1-일옥시)-에틸]-벤질}-트리에틸-암모늄 클로라이드(화합물 101, 표 1)

[0215] (a) 1-3급 부틸-4-[1-(4-클로로메틸-페닐)-에톡시]-3,3-디에틸-5,5-디메틸-피페라진-2-온

[0216] 에탄올 320ml 중의 1-3급 부틸-3,3-디에틸-5,5-디메틸-피페라진-2-온-4-N-옥실(독일 공개특허공보 제19949352 A1호에 따라 제조) 13.4g(0.052mol)과 4-클로로메틸스티렌 8g(0.052mol)의 용액에(S,S)-제이콥슨 촉매 5g(0.00788mol)을 가한다. 이어서, 3급 부틸하이드로퍼옥사이드(H₂O 중 70%) 9.6ml(0.052mol)를 가하고, 이어서 수소화붕소나트륨 4g(0.010mol)을 가한다. 혼합물을 20시간 동안 아르곤하에 실온에서 교반하고, 후속적으로 진공하에 증발시킨다. 잔사를 물 50ml로 희석시키고, 이어서 디클로로메탄 2 × 50ml로 추출한다. 추출물을 MgSO₄로 건조시키고, 실리카 겔(헥산-에틸아세테이트 12:1)에서 크로마토그래피하에 정제한다. 펜탄으로부터 순수한 분획물을 경정화한 후, 표제 화합물을 4.5g 수득한다. 융점: 66-68℃

[0217] C₂₃H₃₇ClN₂O₂(409.02) 계산치: C: 67.54%, H 9.12%, N 6.85; 실측치: C 67.58 %, H 9.16%, N 6.77%.

[0218] (b) 4급화

[0219] 아세토니트릴 20ml 중의 트리에틸아민 20ml의 용액에(a)에서 수득한 생성물 4g(0.0098mol)을 가한다. 용액을 60℃에서 10시간 동안 교반하고, 증발시킨다. 고체 잔사를 3급 부틸-메틸-에테르 30ml에 현탁시키고, 여과한다. 건조시킨다. 표제 화합물 4.7g을 백색 분말로서 수득한다.

[0220] ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) : 7.57-7.49 m(2ArH), 7.41-7.38 m(2 ArH), 4.93-4.69 m(3H), 3.57-3.37 m(6 H), 3.21-2.93 m(2H), 2.0-0.62 m(37 H).

- [0221] 실시예 A2: 4-{4-[1-(4-3급 부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸-3-옥소-피페라진-1-일옥시)-에틸]-벤조일}-1,1-디메틸-피페라진-1-일 요오다이드(화합물 102, 표 1)
- [0222] (a) 1-3급 부틸-3,3-디에틸-5,5-디메틸-4-{1-[4-(4-메틸-피페라진-1-카보닐)-페닐]에톡시}-피페라진-2-온
- [0223] 디클로로메탄 10ml 중의 4-[1-(4-3급-부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸-3-옥소-피페라진-1-일옥시)-에틸]-벤조산(국제 공개공보 제WO 01/02345 A2호에 따라 제조) 0.5g(0.00124mol)의 용액에 카보닐디이미다졸 0.4g(0.00248mol)을 가한다. 혼합물을 실온에서 아르곤하에 30분 동안 교반한다. 후속적으로, N-메틸피페라진 0.275ml(0.00248mol)를 가하고, 용액을 추가로 12시간 동안 교반한다. 용액을 물 3 × 5ml로 세척하고, MgSO₄로 건조시킨 다음, 증발시킨다. 잔사를 실리카 겔(헥산-에틸아세테이트 2:1)에서 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물 0.46g을 점성 오일로서 수득한다.
- [0224] ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) : 7.39-7.28 m(4 ArH), 4.75-4.69 m(1 H), 4-0.65 m(41 H).
- [0225] (b) 4급화
- [0226] 아세토니트릴 2ml 중의(a)에서 수득한 생성물 1g(0.002mol)의 용액에 메틸요오다이드 2ml를 가하고, 용액을 실온에서 1시간 동안 교반한다. 증발시킨 후, 표제 화합물 1.2g을 황색 분말로서 수득한다.
- [0227] ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆): 7.45 s(4 ArH), 4.79-4.73 m(1 H), 4.1-0.58 m(43H).
- [0228] 실시예 A3: {3-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-프로필}-에틸-디메틸-암모늄 브로마이드(화합물 103, 표 1)
- [0229] (a) 2-클로로-N-(3-디메틸아미노-프로필)-프로피온아미드
- [0230] 2-클로로프로피온산-메틸에스테르 12.25g(0.1mol)에 3-디메틸아미노-1-프로필아민 10.25g(0.1mol)을 적절한 비율로 가하고, 이 반응 온도가 40℃ 이하로 되도록 유지시킨다. 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하고, 후속적으로 40℃/1mbar에서 증발시킨다. 이어서, 반응에서 생성된 메탄올을 증류시켜 제거한다. 표제 화합물 18.4g을 무색 오일로서 수득한다.
- [0231] ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) : 8.47 bs(NH), 4.41-4.34 q(1H), 3.40-3.34 m(2H), 2.47-2.40 m(2H), 2.24 s(6H), 1.70-1.68 d(3H), 1.73-1.64 m(2H)
- [0232] (b) 2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-N-(3-디메틸아미노-프로필)-프로피온아미드
- [0233] 에틸아세테이트 70ml 중의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-N-옥실(독일 공개특허공보 제2621841호에 따라 제조) 13.85g(0.07mol)의 용액에 Cu(1)-클로라이드 13.9g(0.14mol)을 아르곤하에 가하고, 이어서 펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA) 24.25g(0.14mol)을 가한다. 후속적으로, (a)에서 수득한 생성물 14.95g(0.0735mol)을 적가한다. 혼합물을 실온에서 12시간 동안 교반하고, 이어서(a)에서 수득한 클로르아미드 3.05g, CuCl 2g 및 PMDETA 4.3ml, 에틸아세테이트 20ml 및 DMF 10ml를 추가로 가한다. 혼합물을 실온에서 추가로 96시간 동안 교반한다. 현탁액을 여과하고, 여과 케이크를 에틸 아세테이트 100ml로 세척한다. 여액을 물 3 × 100ml로 세척하고, 이어서 1% 수성 EDTA-이나트륨염 용액 2 × 60ml로 세척하고, MgSO₄로 건조시킨다. 잔사를 실리카 겔(헥산-에틸아세테이트 2:1)에서 크로마토그래피로 건조시킨다. 표제 화합물 7.7g을 증점 황색 오일로서 수득한다.
- [0234] C₂₀H₄₁N₃O₂(355.8) 실측치: MH⁺ = 356.3(APCI-MS).
- [0235] (c) 4급화
- [0236] 아세토니트릴 10ml 중의 (b)에서 수득한 생성물 7.6g(0.0214mol)의 용액에 에틸브로마이드 10ml를 가하고, 용액

을 실온에서 12시간 동안 교반한다. 증발시킨 후, 표제 화합물 9g을 백색 분말로서 수득한다.

[0237] $[C_{22}H_{46}N_3O_2]^+ \times Br^- = [384.64] \times [79.904]$; 실측치 M^+ (양이온) = 384.6(주입 ESI-MS)

[0238] 실시예 A4: {3-[2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-프로필}-에틸-디메틸-암모늄 브로마이드(화합물 104, 표 1)

[0239] a) 2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-N-(3-디메틸아미노-프로필)-프로피온아미드

[0240] DMF 50ml 중의 2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-N-옥실(독일 공개특허공보 제19909767 A1호에 따라 제조) 21.4g(0.1mol)의 용액에 Cu(1)-클로라이드 19.8g(0.2mol)을 아르곤하에 가한다. 후속적으로, 펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA) 34.7g(0.2mol) 및 2-클로로-N-(3-디메틸아미노-프로필)-프로피온아미드(실시예 A3에 따라 제조) 22.1g(0.11mol)을 20분만에 가한다. 첨가 온도는 40℃ 이하로 유지시킨다. 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하고, 이어서 물 500ml 및 디클로로메탄 150ml를 추가로 가한다. 유기상을 분리시키고, 수성상을 2 × 100ml로 추출한다. 유기상을 물 5 × 100ml로 세척하고, 이어서 1% 수성 EDTA-이나트륨용액 3 × 60ml로 세척하고, MgSO₄로 건조시켜 증발시킨다. 표제 화합물 33.55g을 증점 황색 오일로서 수득한다.

[0241] ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃): 7.34-7.14 bs(1H), 4.29-4.20 m(2H), 3.6-3.1 m(2H), 2.6-0.83 m(30H), 2.22 s(6 H).

[0242] (b) 4급화

[0243] 아세트니트릴 25ml 중의(a)에서 수득한 생성물 28.35g(0.076mol)의 용액에 에틸브로마이드 25ml를 가하고, 용액을 실온에서 12시간 동안 교반한다. 증발시킨 후, 표제 화합물 36.5g을 백색 분말로서 수득한다.

[0244] $[C_{22}H_{46}N_3O_3]^+ \times Br^- = [400.626] \times [79.904]$; 실측치 M^+ (양이온) = 400.4(주입 ESI-MS)

[0245] 실시예 A5: [3-(2-{.N.-3급-부틸-.N.-[1-(디에톡시-포스포릴)-2,2-디메틸-프로필]-아미노옥시}-프로피오닐아미노)-프로필]-에틸-디메틸-암모늄 브로마이드(화합물 105, 표 1)

[0246] (a)(1-{3급-부틸-[1-(3-디메틸아미노-프로필카바모일)-에톡시]-아미노}-2,2-디메틸-프로필)-포스폰산 디에틸 에스테르

[0247] DMF 10ml 중의 N-(1,1-디메틸에틸)-N-(1-디에틸포스포노-2,2-디메틸프로필)-N-옥실[문헌: Macromolecules(2000), 33(4), 1141-1147에 따라 제조] 5.01g(0.017mol), CuCl 3.35g(0.034mol), PMDETA 5.9g(0.034mol) 및 2-클로로-N-(3-디메틸아미노-프로필)-프로피온아미드(실시예 A3에 따라 제조) 3.95g(0.0196mol)으로부터 표제 화합물 5.6g을 실시예 A4(반응 시간 19h)와 유사하게 증점 황색 오일로서 수득한다.

[0248] C₂₁H₄₆N₃O₅P(451.59) 계산치: C 55.85%, H 10.27%, N 9.31%; 실측치: C 55.09%, H 9.91%, N 8.86%.

[0249] (b) 4급화

[0250] 아세트니트릴 23ml 중의 (a)에서 수득한 생성물 4.95g(0.011mol)의 용액에 에틸브로마이드 3.3ml를 가하고, 용액을 실온에서 17시간 동안 교반한다. 현탁액을 증발시키고, 잔사를 디에틸에테르 25ml에 현탁시킨 다음, 여과한다. 표제 화합물 5.45g을 백색 분말로서 수득한다.

[0251] 실시예 A6: {3-[2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-1-(1-페닐-에톡시)-피페리딘-4-일리덴-아미노옥시]-프로필}-에틸-디메틸-암모늄-브로마이드(화합물 106, 표 1)

[0252] (a) 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-1-(1-페닐-에톡시)-피페리딘-4-온-0-(3-디메틸아미노-프로필)-옥심

[0253] DMF(30ml) 중의 수소화나트륨(4.36g, 0.1mol, 광유 중 55%)의 슬러리에 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-1-(1-페닐-에톡시)-피페리딘-4-온 옥심(16.6g, 0.05mol, 국제 공개공보 제W0 02/100831 A1호에 따라 제조)의 용액을 적가

한다. 혼합물을 25℃에서 150분 동안 교반하고, 3-디메틸아미노프로필클로라이드(9.48g, 0.06mol)를 1시간 동안 가한다. 혼합물을 실온에서 18시간 동안 교반하고, DMF를 진공하에 증발시킨다. 잔사를 에틸 아세테이트(100ml)에 용해시키고, 물(2 × 25ml)로 세척한 다음, MgSO₄로 건조시켜 증발시킨다. 실리카 겔 칼럼(헥산-에틸아세테이트 1: 1)에서 크로마토그래피하여 표제 화합물 12.55g을 무색 오일로서 수득한다.

[0254] MS(DEP-C1), C₂₅H₄₃N₃O₂(417.64): 실측치 418(100, [M+H]⁺).

[0255] (b) 4급화

[0256] 에틸브로마이드(7.5ml)를 아세토니트릴(12ml) 중의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-1-(1-페닐-에톡시)-피페리딘-4-온-0-(3-디메틸아미노-프로필)-옥실(10.2g, 0.0244mol)의 용액에 가하고, 증발시킨다. 잔사를 디클로로메탄에 용해시키고, MgSO₄로 건조시킨 다음, 증발시켜 표제 화합물 11.5g을 백색 분말로서 수득한다.

[0257] MS(ESI), 양이온 C₂₇H₄₈N₃O₂(446.4) : 실측치 446.9.

[0258] 실시예 A7: {3-[2(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐-아미노]-프로필}-에틸-디메틸-암모늄-브로마이드-테레프탈레이트(화합물 107, 표 1)

[0259] (a) 테레프탈산 비스-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-N-옥실-4-일) 에스테르

[0260] 테레프탈로일클로라이드(12.2g, 0.06mol)를 디클로로메탄(80ml) 및 피리딘(30ml) 중의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-하이드록시-N-옥실(25.72g, 0.12mol, 독일 공개특허공보 제19909767 A1호에 따라 제조)의 용액에 적가한다. 혼합물을 72시간 동안 교반하고, 디클로로메탄(80ml) 및 피리딘(30ml)으로 희석시킨다. 유기상을 물(2 × 50ml)로 세척하고, MgSO₄로 건조시켜 증발시킨다. 잔사를 실리카 겔 칼럼(500g, 헥산-에틸아세테이트 4: 1)에서 크로마토그래피하여 표제 화합물 31.85g을 증점 적색 오일로서 수득한다.

[0261] (b) 테레프탈산 비스-{1-[1-(3-디메틸아미노-프로필카바모일)-에톡시]-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일} 에스테르

[0262] 테레프탈산 비스-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-N-옥실-4-일) 에스테르(16.76g, 0.03mol), CuCl(11.9g, 0.12mol), PMDETA(20.8g, 0.12mol) 및 2-클로로-N-(3-디메틸아미노프로필)-프로피온아미드(13.7g, 0.071mol)를 실시예 A3에서 기재한 바와 같이 반응시켜 표제 화합물 21.1g을 무정형 고체로서 수득한다.

[0263] MS(APC1), C₄₈H₈₄N₆O₈(873.24) : 실측치 M⁺ = 872.8

[0264] (c) 4급화

[0265] 에틸브로마이드(7.5ml)를 아세토니트릴(20ml) 중의 테레프탈산 비스-{1-[1-(3-디메틸아미노프로필카바모일)-에톡시]-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일} 에스테르(11.0g, 0.0125mol)에 가한다. 혼합물을 실온에서 17시간 동안 교반하고, 증발시켜 표제 화합물 14.1g을 무색 무정형 고체로서 수득한다.

[0266] MS(ESI), 양이온 C₅₂H₉₄N₆O₈(930.7) : 실측치 931.8.

[0267] 실시예 A8: 에틸-{3-[2-(4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-프로필}-디메틸-암모늄-브로마이드(화합물 108, 표 1)

[0268] (a) N-(3-디메틸아미노-프로필)-2-(4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피온아미드

[0269] 4-하이드록시-TEMPO(25.84g, 0.15mol), CuCl(29.7g, 0.3mol), PMDETA(52.0g, 0.3mol) 및 2-클로로-N-(3-디메틸아미노-프로필)-프로피온아미드(35.75g, 0.18mol)를 실시예 A3에 기재한 바와 같이 반응시킨다. 잔사를 최종 정제한 후, 추출 후처리를 톨루엔(45ml) 및 헥산(50ml)으로부터 결정화하여 수행하여 표제 화합물 31.13g을 백색 고체로서 수득한다. 용점 85-88℃.

- [0270] $C_{17}H_{35}N_3O_3$ (329.49) 계산치%/실측치%: C 61.97/61.85, H 10.71/10.55, N 12.75/12.61.
- [0271] (b) 4급화
- [0272] 에틸브로마이드(9.85ml)를 아세트니트릴(30ml) 중의 N-(3-디메틸아미노-프로필)-2-(4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피온아미드(10.9g, 0.033mol)의 용액에 가한다. 혼합물을 실온에서 22시간 동안 교반하고, 증발시켜 표제 화합물 14.7g을 무색 무정형 고체로서 수득한다.
- [0273] MS(ESI) 양이온 $C_{19}H_{40}N_3O_3$ (358.3) : 실측치 358.6
- [0274] 실시예 A9: {3-[2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-2-메틸-프로피오닐아미노]-프로필}-에틸-디메틸-암모늄-브로마이드(화합물 109, 표 1)
- [0275] 에틸브로마이드(12ml)를 아세트니트릴(35ml) 중의 2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-N-(3-디메틸아미노-프로필)-2-메틸-프로피온아미드(20.5g, 0.053mol, 화합물 110)의 용액에 가한다. 혼합물을 실온에서 18시간 동안 교반하고, 증발시켜 표제 화합물 26.63g을 무색 고체로서 수득한다.
- [0276] MS(ESI) 양이온 $C_{23}H_{48}N_3O_3$ (414.4) : 실측치 414.5
- [0277] 실시예 A10: 2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-N-(3-디메틸아미노-프로필)-2-메틸-프로피온아미드(화합물 110, 표 1)
- [0278] (a) 2-브로모-N-(3-디메틸아미노-프로필)-2-메틸-프로피온아미드
- [0279] THF(50ml) 중의 3-디메틸아미노프로필아민(25ml, 0.1mol)의 용액에 50분에 걸쳐서 온도를 0 내지 10℃로 유지시키면서 브로모이소부티로일 브로마이드(23.0g, 0.1mol)를 적가한다. 혼합물을 실온에서 추가로 3시간 동안 교반하고, THF를 진공하에 증발시킨다. 물(20ml)을 잔사에 가하고, 혼합물을 3급 부틸-메틸 에테르(2×30 ml) 및 에틸아세테이트(30ml)로 추출한다.
- [0280] 합관 추출물을 포화 NaCl 용액(10ml)로 세척하고, $MgSO_4$ 로 건조시킨 다음, 증발시켜 표제 화합물 24.1g을 무색 오일로서 수득한다.
- [0281] 1H -NMR(300 MHz, $CDCl_3$) : 8.51(bs, NH), 3.39-3.34(m, CH_2), 2.47-2.43(t, CH_2), 2.25(s, $2 \times CH_3$), 1.94(s, $2 \times CH_3$), 1.72-1.64(m, CH_2)
- [0282] (b) 2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-N-(3-디메틸아미노-프로필)-2-메틸-프로피온아미드
- [0283] 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-하이드록시-N-옥실(12.86g, 0.06mol, 독일 공개특허공보 제19909767 A1에 따라 제조), $CuCl$ (11.9g, 0.12mol), PMDETA(20.8g, 0.12mol) 및 2-브로모-N-(3-디메틸아미노-프로필)-2-메틸-프로피온아미드(16.5g, 0.066mol)를 실시예 A3에서 언급한 바와 같이 반응시켜 표제 화합물 23.6g을 백색 무정형 고체로서 수득한다.
- [0284] 1H -NMR(300 MHz, $CDCl_3$) : 7.4-7.25(bs, NH), 4.19-4.11(m, 1H), 3.44-3.24(m, 2H), 2.39-0.79(m, 39H).
- [0285] 실시예 A11 : 벤질-{3-[2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-2-메틸-프로피오닐아미노]-프로필}-디메틸-암모늄-클로라이드(화합물 111, 표 1)
- [0286] 벤질클로라이드(0.87g, 0.0069mol)를 아세트니트릴(50ml) 중의 2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-N-(3-디메틸아미노-프로필)-2-메틸-프로피온아미드(2.2g, 0.0057mol, 화합물 110)의 용액에 가한다. 혼합물을 실온에서 19시간 동안 교반하고, 증발시킨다. 잔사를 디에틸에테르로 연마하여 과량의 벤질클로라이드를 제거하고, 고체를 여과, 제거한 다음, 건조시켜 표제 화합물 3.0g을 무색 무정형 고체로서 수득한다.

다.

[0287] MS(ESI) 양이온 $C_{28}H_{50}N_3O_3$ (476.4) : 실측치 476.4

[0288] 실시예 A12: 벤질-{3-[2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-프로필}-디메틸-암모늄-클로라이드(화합물 112, 표 1)

[0289] 벤질클로라이드(3.8g, 0.03mol)를 아세토니트릴(15ml) 중의 2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-N-(3-디메틸아미노-프로필)-프로피온아미드(10.1g, 0.0272mol)의 용액에 가한다. 혼합물을 실온에서 18시간 동안 교반하고, 증발시킨다. 잔사를 디에틸에테르로 연마하여 과량의 벤질 클로라이드를 제거하고, 고체를 여과, 제거한 다음, 건조시켜 표제 화합물 13.1g을 무색 무정형 고체로서 수득한다.

[0290] 1H -NMR(300 MHz, MeOH- d_4): 7.60-7.51(m, C_6H_5), 4.56(s, CH_2), 4.25-4.15(m, 2H), 3.35-3.29(m, 4H), 3.06(s, 6H), 2.15-0.80(m, 29H).

[0291] 실시예 A13: 트리부틸-{3-[2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐옥시]-프로필}-포스포늄-브로마이드(화합물 113, 표 1)

[0292] (a) 2-브로모-프로피온산 3-브로모-프로필 에스테르

3-브로모프로판올(10.75g, 0.075mol)을 온도를 15 내지 20℃로 유지시키면서 톨루엔(75ml) 중의 2-브로모프로피오닐브로마이드(17.9g, 0.079mol)의 용액에 20분에 걸쳐서 가한다. 혼합물을 실온에서 6시간 동안 교반하고, Na_2CO_3 (80ml) 1M 용액에 격렬하게 교반하면서 부어 넣는다. 유기층을 분리시키고, 물(3×50 ml)로 건조시킨 다음, 증발시켜 표제 화합물 19.75g을 무색 오일로서 수득한다.

[0293] 1H -NMR(300 MHz, $CDCl_3$) : 4.42-4.24(m, $CH+CH_2$), 3.55-3.47(t, CH_2), 2.27-2.19(m, CH_2), 1.84-1.82(d, CH_3).

[0294] (b) 2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피온산 3-브로모-프로필 에스테르

[0295] 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-하이드록시-N-옥실(10.7g, 0.05mol, 독일 공개특허공보 제19909767 A1 호에 따라 제조), $CuCl$ (9.9g, 0.1mol), PMDETA(17.3g, 0.1mol) 및 2-브로모-프로피온산 3-브로모-프로필 에스테르(17g, 0.055mol)를 실시예 A3에 기재한 바와 같이 반응시켜 표제 화합물 16.4g을 무색 오일로서 수득한다.

[0296] 1H -NMR(300 MHz, $CDCl_3$) : 4.38-4.17(M, 4H), 3.54-3.46(m, 2H), 2.23-0.79(m, 28H).

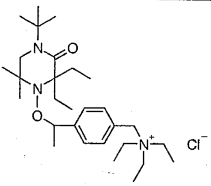
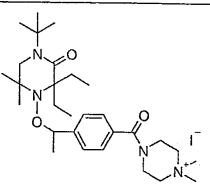
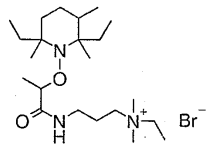
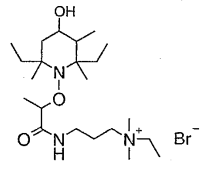
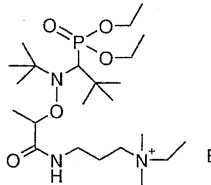
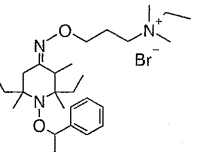
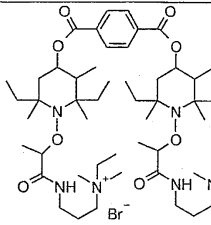
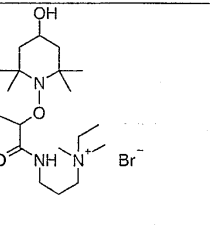
[0297] c) 4급화

[0298] 트리부틸포스핀(3ml, 0.012mol)을 아세토니트릴(5ml) 중의 2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피온산 3-브로모-프로필 에스테르(4.08g, 0.01mol)의 용액에 가한다. 용액을 60℃에서 아르곤하에 23시간 동안 교반한다. 용매를 증발시키고, 잔사를 디에틸 에테르(2×15 ml)로 연마한 다음, 과량의 포스핀으로 제거한다. 불용성 에테르 속에서 유성 잔사를 건조시켜 표제 화합물 6.45g을 증점 수지로서 수득한다.

[0299] 1H -NMR(300 MHz, $CDCl_3$) : 4.38-4.13(m, 4H), 2.66-2.47(m, 8H), 2.1-0.83(m, 49H).

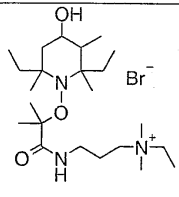
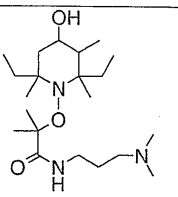
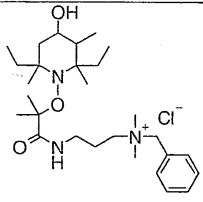
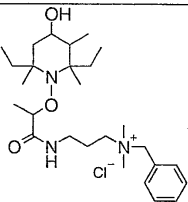
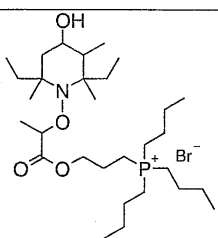
[0300] 화합물은 표 1a와 1b에 요약한다.

표 1a

번호	구조	번호	구조
101		102	
103		104	
105		106	
107		108	

[0301]

표 1b

109		110	
111		112	
113			

[0302]

[0303]

(B) 적용 실시예 - 중합의 증거

[0304]

양이온성 알콕시아민(NOR)을 사용한 n-부틸 아크릴레이트의 중합

[0305]

양이온성 알콕시아민(NOR)은 순수한 n-부틸 아크릴레이트 단량체 속에서 시험한다: 진공하에 질소 유입구 및 기계적 교반기가 구비되어 있는 50ml들이 환저 플라스크 속에 n-부틸 아크릴레이트(BASF, 기술 특성) 10g을 양이온성 알콕시아민(NOR) 1.5mol%와 혼합하고, 진공시킨 다음, 질소로 3회 퍼징하고, 잘 교반하면서 7 내지 20시간 동안 오일욕 속에서 140℃(실시예 B1 내지 B4)에서 중합시킨다. 전환은 ¹H-NMR로 측정하며, THF 중의 GPC하의 M_n 및 PDI 값은 PS 표준과 관련된다. 중합 결과는 표 2에 기재한다.

표 2

NOR	시간	전환율 % (¹ H-NMR)	M _n (실측치)	PDI
실시예 B1 화합물 101	17 h	90 %	6980	1.47
실시예 B2 화합물 102	20 h	78 %	5470	1.24
실시예 B3 화합물 103	7 h	70 %	6660	1.68
실시예 B4 화합물 104	7 h	60 %	5080	1.46
실시예 B5 화합물 106	7h			
	120°C	42%	3770	1.35
	7H 140°C	94%	6600	1.49
실시예 B6 화합물 107	22h 140°C	76%	4000	1.88
실시예 B7 화합물 110	5h 140°C	71%	6150	1.21
실시예 B8 화합물 111	7h 140°C	65%	6270	1.34
실시예 B9 화합물 112	7h 140°C	58%	3680	2.18

표 2에 기재한 결과는 모든 화합물이 n-부틸레이트의 제어 중합을 개시할 수 있음을 명백히 나타낸다.

(C) 적용 실시예 - 양이온성 NOR을 사용하는 시트 실리케이트의 삽입

실시예 C1 : 화합물 101을 사용한 나노필 EXM588의 삽입(독일 뒤드 케미에가 제조한 몬모틸로나이트형의 층상 실리케이트).

50ml들이 환저 플라스크에 나노필 EXM588 2.0g을 물 중의 화합물 101의 0.05M 용액 30ml 속에 분산시키고, 실온에서 24시간 동안 자기 교반한다. 20분 동안 2,000rpm(약 850g에 상응)으로 원심분리(IEC Centra GP8 Zentrifuge, 100-180ml들이 유리 용기)한 후, 샘플을 상청 투명 용액에 넣고, 잔류하는(=삽입되지 않은) 화합물 101의 농도를 λ -245nm에서 UV-분광기로 측정한다. 삽입된 화합물 101의 양은 층상 실리케이트 1g에 대해 358mg(=0.702mmol)인 것으로 측정된다.

상청액을 경사여과하고, 고체를 물로 세척한 다음, 원심분리하고, 3회 경사여과한다. 이 과정을 MeOH를 사용하여 반복한다. 침강시켜 세척한 생성물을 X선 분말($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)로 처리하여 주요 반사각 $2\theta_{\text{최대}} = 3.86^\circ$ 가 얻어지며, 이는 층간 거리(d)가 2.29nm에 상응한다. 마이너스 시트 실리케이트($2\theta_{\text{최대}} = 7.1^\circ$, $\Rightarrow d = 1.23\text{nm}$)와 비교하면, 층간 거리 1.05의 증가가 획득되며, 이는 삽입된 분자의 크기에 대략 상응한다.

최초 시트 거리에 상응하는 $2\theta_{\text{최대}} = 7.1^\circ$ ($d = 1.24\text{nm}$)의 반사각이 거의 완전히 사라진다.

삽입된 화합물 101의 흡수량을 확인하기 위해, 샘플을 진공하에 완전히 건조시키고, 중량 손실을 열중량 분석(TGA)으로 측정한다: 가열 속도: $10^\circ\text{C}/\text{분}$, 실온 600°C . 26.3%의 수득한 중량 손실은 이론치 26.4%와 아주 잘 상응한다.

실시예 C2 내지 C5는 실시예 C1과 유사하게 수행하며, 다음 양이온성 NOR은 나노필 EXM588 속으로 삽입시킨다: 결과는 표 3에 기재한다.

표 3

실시예	NOR	삽입량 NOR*	삽입 후 시트 거리	참조
실시예 C2	화합물 104	22.7 wt.% (=0.47 mmol/g)	$2\theta_{\text{최대}}=4.2^\circ$, $\Rightarrow d=2.11 \text{ nm}$	≈ 완전 교환
실시예 C3	화합물 103	24.9 wt.% (=0.53 mmol/g)	$2\theta_{\text{max}}=4.3^\circ$, $\Rightarrow d=2.03 \text{ nm}$	≈ 완전 교환
실시예 C4	화합물 111	29.2 wt.% (=0.61 mmol/g)	$d=2.21 \text{ nm}$	≈ 완전 교환
실시예 C5	화합물 112	25 wt.%	$d=2.10 \text{ nm}$	≈ 완전 교환

* 층상 실리케이트 + NOR 화합물의 총 중량을 기준으로 한다.

(D) 적용 실시예: 양이온성 NOR을 사용하는 삽입된 시트 실리케이트의 중합

실시예 D1: 자기 교반기, 진공기 및 질소 유입기가 구비되어 있는 50ml들이 환저 플라스크에 n-부틸 아크릴레이트(BASF, 기술 특성) 9.5g 및 2-메톡시프로필 아세테이트 4.28g 중의 화합물이 삽입된 나노필(Nanofil) EXM588 0.5g을 분산시키고, 초음파욕에서 균질화한다. 진공시키고 N₂로 5회 퍼징시킨 후, 단량체를 격렬히 교반하면서 140℃(욕 온도)에서 9시간 동안 중합시킨다. ¹H-NMR로 측정한 단량체 전환율은 85%이다. 분산은 60분 동안 2,000rpm에서 원심분리하고, 침강된 고체를 EtOAc로 세척한 다음, 건조시킨다. 57mg을 수득한다. 이는 TGA(실시예 6 참조: 600℃까지의 중량 손실 25% : 26%, 이론치: 23%)를 사용함으로써 고체는 화합물 101을 함유하는 순수한 삽입된 나노필 EXM588이며 중합체를 함유하지 않음을 나타낸다.

상청액을 증발시키고, 건조시킨다. TGA 분석에 따르면, 상기 조성물은 대략 층상 실리케이트 10% 및 중합체 90%를 함유한다.

고체를 X선 분석한 결과 $2\theta > 10^\circ$ 에서 유일한 피크를 가지며, 이는 완전 박리를 나타낸다. 고체 샘플(150mg)을 65℃에서 17시간 동안 THF 중의 0.1M LiBr 용액으로 환류시켜 시트 실리케이트로부터 중합체를 분해시켜 제거한다. 여과한 후, 몰 질량(M_n) 및 PDI는 THF(PS-표준에 비해) 속에서 GPC로 측정한다: $M_n = 18000$, $M_w=38600$, PDI=2.15.

상청액은 추가로 침강시키지 않고 수 시간(2000rpm, 약 850g에 상응) 동안에 원심분리할 수 있다. EtOAc로 10배 희석시킨 후에도, 입자의 nm 크기를 입증할 수 있는 수 개월(침강이 관찰되지 않음) 동안 안정하며, 이는 완전 박리를 나타낸다.

비교예 D-비교예

추가 용매 없이 n-부틸 아크릴레이트 9.5g 중의 α, α'-아지도이소부티르아미딘-디하이드로클로라이드 삽입된 나노필 EXM588 0.5g을 사용하여 실시예 1과 유사하게 실험을 수행한다. 중합: 80℃(욕 온도)에서 3시간.

분산액은 톨루엔 240ml로 희석시키고, 2000rpm에서 20분 동안 원심분리한다. 세척하고 건조시킨 후, 고체 0.35g을 수득하고, 이는 TGA 분석에 상응하며 α, α'-아지도이소부티르아미딘-디하이드로클로라이드 삽입된 나노필 EXM588로 정제하고 중합체를 함유하지 않는다.

상청액을 완전히 증발시키고, 잔사를 THF 150ml에 용해시킨다. 2000rpm으로 1시간 동안 원심분리하여 α, α'-아지도이소부티르아미딘-디하이드로클로라이드 삽입된 나노필 EXM588을 사용하여 다시 50mg을 수득한다. 모든 용매를 증발시키고 진공하에 60℃에서 24시간 동안 건조시킨 후, TGA 분석에 따라 α, α'-아지도이소부티르아미

단-디하이드로클로라이드 삽입된 나노필 EXM5881 약 0.1g으로 중합체 2.0g을 수득한다: 25 내지 600℃의 중량 손실:97%(계산치: 96.5%).

[0326] 고체 샘플(150mg)을 65℃에서 17시간 동안 THF 중의 0.1M LiBr 용액 15ml로 환류시켜 시트 실리케이트로부터 중합체를 분리시킨다. 이어서, 용액을 여과하고, M_n 및 PDI를 THF(PS-표준에 비해) 속에서 GPC로 측정한다: M_n = 658000, M_w =1360000, PDI=2.06.

[0327] 본 발명의 실시예 D1과 비교예 D-비교예와 비교한 결과, 삽입된 NOR(실시예 1)을 사용하여 층상 실리케이트의 박리 및 제어 라디칼 중합이 훨씬 더 효과적임을 나타낸다: 먼저, 훨씬 우수한 단량체 전환율(85%를 20%와 비교)이 수득된다; 둘째, 단지 소량의 층상 실리케이트가 박리되지 않는다(11.4%를 실시예 1의 80%와 비교), 이는 모든 층에서 유효한 개시에 의해 설명될 수 있으며; 셋째, 형성된 중합체는 훨씬 더 낮은 제어된 분자량을 갖는다.

[0328] 실시예 D2: 실시예 D1과 유사하게, 스티렌의 제어된 라디칼 중합을 사용하여 시트 실리케이트 나노필 EXM588을 박리시키고, 양이온성 NOR 화합물 104를 삽입시킨다. 박리된 시트 실리케이트는 TGA로 측정한 바와 같이 폴리 스티렌 66중량%와 시트 실리케이트 34중량%를 함유한다. 첨부된(시트 실리케이트 층상 위에) 폴리스티렌의 분자량은 M_n =2050, M_w =4010(GPC 분석)이다.

[0329] 실시예 D3: 실시예 D1과 유사하게, 화합물 104 삽입된 나노필 EXM588(실시예 7) 10g, n-부틸 아크릴레이트(BASF, 기술 특성) 40g 및 2-메톡시프로필 아세테이트 120g을 25분에 걸쳐서 ultraurax 혼합기를 사용하여 350ml들이 환저 플라스크 속에 분산시킨다. 중합시키고 N_2 로 5회 퍼징시킨 후, 단량체를 기계식 교반하에 140℃(오일욕 온도: 155℃)에서 18시간 동안 중합시킨다. 1H -NMR로 측정한 결과, 단량체 전환율은 33%이다. 분산액을 100ml EtOH로 희석시키고, 2000rpm에서 60분 동안 원심분리한다. 중합체가 부착되어 있는 박리된 시트 실리케이트로 이루어진 2개의 생성물을수득한다:

[0330] 침강된 고체를 EtOH 속에 재분산시키고, 원심분리(2000rpm에서 1시간 동안)한 다음, 침강된 생성물을 90℃에서 고진공하에 밤새 건조시킨다. 회색 고체 11.4g을 수득한다. TGA(25 내지 600℃, 10℃/분)로 측정한 중량 손실로 시트 실리케이트(54중량%)에 부착된 중합체 46중량%를 수득한다. 부착된 폴리(n-부틸 아크릴레이트) 쇄의 분자량을 측정하기 위해, 고체의 샘플(150mg)을 65℃에서 17시간 동안 THF 중의 0.1M LiBr 용액 15ml로 환류시킨다. GPC에 의해 물 질량 M_n 3380과 M_w 5150을 수득하며, 이는 PDI 1.52에 상응하며, 따라서 중합이 잘 조절된다. 상청액을 또한 중합시키고, 건조시킨다: 고체 18.75g. TGA(25 내지 600℃, 10℃/분)에 의해 측정된 중량 손실로 시트 실리케이트(40중량%)에 부착된 중합체 60중량%를 수득한다. GPC에 의해 부착된 폴리(n-부틸 아크릴레이트) 쇄의 분자량 측정 결과, 물 질량 M_n 2340과 M_w 4140을 수득하며, 이는 PDI 1.77에 상응한다. 또한, 이 분획에서, 중합이 잘 조절된다.

[0331] 두 샘플의 X선 분석 결과, 피크 $2\theta > 10^\circ$ 에서 유일한 피크를 수득하며, 이는 완전 박리를 나타낸다.

[0332] 실시예 D4: 실시예 D3과 유사하게, 화합물 111 삽입된 나노필 EXM588(실시예 9) 7.5g, n-부틸 아크릴레이트(BASF, 기술 특성) 40g 및 2-메톡시프로필 아세테이트 120g을 25분 동안 ultraturax 혼합기가 구비되어 있는 350ml들이 환저 플라스크에 분산시킨다. 중합시키고 N_2 로 5회 퍼징시킨 후, 단량체를 기계적으로 교반하면서 140℃(오일욕 온도: 155℃)에서 19시간 동안 중합시킨다. 고점성 고체를 속슬렛 추출 장치 속에 부어 넣고, 18시간 동안 EtOAc 300ml로 계속 추출한다. 잔류하는 고체를 90℃에서 고진공하에 밤새 건조시킨다: 회색 고체 15.5g을 수득한다. TGA(25 내지 600℃, 10℃/분)에 의해 측정된 손실 중량은 시트 실리케이트(36중량%)에 부착된 중합체 64중량%를 수득한다. GPC에 의해 부착된 폴리(n-부틸 아크릴레이트) 쇄의 분자량을 측정한 결과, 물 질량 M_n 2530과 M_w 4090을 수득하며, 이는 PDI 1.62에 상응하며, 조절이 잘 된 중합임을 나타낸다.

[0333] 추출 분획(7.1g)은 중합체 86중량%와 시트 실리케이트 14중량%(TGA 분석)와 첨부된 폴리(n-부틸 아크릴레이트) 쇄의 분자량 M_n 2470 및 M_w 4070(PDI = 1.65)를 함유한다.

- [0334] 두 분획에서 중합이 잘 조절되며 시트 실리케이트가 완전히 박리된다(X선 분석).
- [0335] 실시예 D5 : 실시예 D4와 유사하게, 화합물 111 삽입된 나노필 EXM588(실시예 9) 7.5g, 스티렌(Fluka, purum) 32.5g 및 부틸아세테이트(FLUKA, purum) 75g을 25분 동안에 ultraturax 혼합기로 350ml들이 환저 플라스크에 분산시킨다. 증발시키고 N₂로 5회 퍼징시킨 후, 단량체를 기계적으로 교반하면서 120℃에서 24시간 동안 중합시킨다. 분산액을 EtOH에 침전시키고, 고체를 50℃에서 진공 오븐 속에서 밤새 건조시킨다: 백색 고체 20g. 이를 미분말로 연마하고, 속슬렛 추출 장치 속으로 부어 넣고, 18시간 동안에 EtOAc 300ml로 계속 추출한다. 잔류하는 고체를 90℃에서 고진공하에 밤새 건조시킨다: 회색 고체 12.1g을 수득한다. X선 분석 결과, 완전 박리를 나타낸다.
- [0336] TGA(25 내지 600℃, 10℃/분)에 의해 측정된 손실 중량은 시트 실리케이트(28중량%)에 부착된 중합체 72중량%를 수득한다. GPC에 의해 부착된 폴리(n-부틸 아크릴레이트) 쇄의 분자량을 측정한 결과, 몰 질량 M_n 4190과 M_w 4640을 수득하며, 이는 PDI 1.11에 상응하며, 조절이 매우 잘 된 중합임을 나타낸다.
- [0337] 추출 분획은 단지 1.6g이며, TGA로 측정된 바와 같이, 폴리스티렌 82%와 시트 실리케이트 단지 18%로 이루어진다. 이 분획은 주로 실리케이트 층에 부착되지 않는, 잘 조절된 폴리스티렌(M_n = 3500, M_w = 4230, PDI = 1.21)을 함유한다. 이는 시험목적을 위해 사용되지 않는다. 전체 질량 균형으로부터 스티렌 전환율은 약 31%로 되도록 조절될 수 있다.
- [0338] 실시예 D6: 실시예 D4와 유사하게, 화합물 111 삽입된 옵티겔 SH 5g, n-부틸 아크릴레이트(BASF, 기술 특성) 25.8g 및 2-메톡시프로필 아세테이트(Fluka, purum) 77.3g을 25분 동안 ultraturax 혼합기가 구비되어 있는 350ml들이 환저 플라스크에 분산시킨다. 증발시키고 N₂로 5회 퍼징시킨 후, 단량체를 기계적으로 교반하면서 140℃에서 19시간 동안 중합시킨다. 분산액을 로타바(rotavap) 속에 부어 넣고, 모든 용매를 증발시킨다. 페이스트는 속슬렛 추출 장치 속에 부어 넣고, 18시간 동안 EtOAc 300ml로 계속 추출한다. 잔류하는 고체를 90℃에서 고진공하에 밤새 건조시킨다: 백색 고체 6.4g을 수득한다. X선 분석 결과 완전 박리를 나타낸다. TGA(25 내지 600℃, 10℃/분)에 의해 측정된 손실 중량에 의해 시트 실리케이트(51중량%)에 부착된 중합체 49중량%를 수득한다. GPC에 의해 부착된 폴리(n-부틸 아크릴레이트) 쇄의 분자량을 측정한 결과, 몰 질량 M_n 3270과 M_w 5140을 수득하며, 이는 PDI 1.57에 상응하며, 조절이 잘 된 중합임을 나타낸다.
- [0339] 추출 분획(5.2g)은 시트 실리케이트 층에 부착되지 않은 거의 순수한 중합체로 이루어진다. 질량 균형으로부터 n-부틸 아크릴레이트 전환율은 약 32%인 것으로 계산될 수 있으며, 이는 폴리(n-부틸 아크릴레이트) 쇄의 이론치(=계산치) 분자량(M_n) 3270을 유도한다. 이는 관찰된 분자량과 완전히 일치하며, 이 방법으로 중합체 쇄 길이가 완전히 조절됨을 다시 확증한다.