(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
C08F 283/00

(45) 공고일자 2000년03월15일
(11) 등록번호 10-0249986
(24) 등록일자 1999년12월29일

(21) 출원번호	10-1993-0023315	(65) 공개번호	특1994-0011509
(22) 출원일자	1993년11월04일	(43) 공개일자	1994년06월21일

(30) 우선권주장 972,270 1992년11월05일 미국(US)

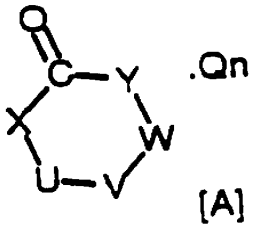
(73) 특허권자 엑손 리써치 앤드 엔지니어링 컴파니 나체만 제시카 알
미국 뉴저지주 07392-0390 플로램 파크 피오 박스 390 파크애비뉴180
(72) 발명자 스탠리제임스브로이스
미합중국 뉴저지07090 웨스트필드 램버츠로드773
(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 백영란

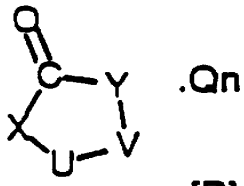
(54) 라디칼그래프팅에의해제조한사이클릭카보닐함유화합물

요약

본 발명의 신규한 카보닐 함유 화합물은 자유 라디칼 개시제의 존재하에 포화탄화수소, 치환된 포화 탄화수소, 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 화합물을 하기 일반식 [A] 또는 [B]를 갖는 카보닐 화합물 또는 이들의 혼합물과 접촉 반응시킴으로써 제조된다:



[A]



[B]

상기 식에서, Q는 HOH, MeOH, EtOH 또는 n-BuOH이고, n은 0,1 또는 그 이상이며, X 및 Y는 독립적으로 CH_2 및 C=O로 이루어진 군 중에서 선택되고, W는 CH_2, C=O,O, NH, CMe_2, C=N-알킬 및 N-알킬(이때, 알킬은 C_1 내지 C_{18} 이다)로 이루어진 군 중에서 선택되며, U 및 V는 독립적으로 상기 W에 대해 정의된 바와 같거나, 또는 함께 결합되어 1,2-페닐렌, 1,8-나프탈렌-디일 또는 1,2-나프탈렌-디일을 형성한다.

명세서

[발명의 명칭]

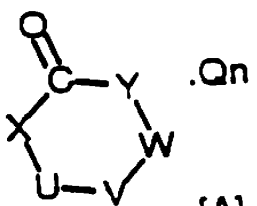
라디칼 그래프팅에 의해 제조한 사이클릭 카보닐 함유 화합물

[발명의 상세한 설명]

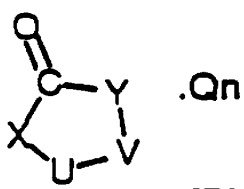
본 발명은 포화 탄화수소, 특히 중합성 탄화수소의 카보닐을 함유한 신규한 화합물에 관한 것이다.

미합중국 특허 제5,057,564호에는 사이클릭 카보닐을 함유한 신규 화합물이 개시되어 있다. 이 화합물은 -엔(-ene) 반응성 카보닐 그룹을 갖는 카보닐 화합물과 불포화 중합체의 혼합물을 가열함으로써 제조된다. 이러한 방법 및 생성물은 상당히 유용하긴 하지만, 포화 탄화수소, 특히 포화 중합체의 카브닐 개질된 화합물을 제조할 수 있을 것이 요구된다.

따라서, 본 발명의 신규한 카보닐 함유 화합물은 자유 라디칼 개시제의 존재하에 포화 탄화수소, 치환된 포화 탄화수소, 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 화합물을 하기 일반식 [A] 또는 [B]를 갖는 카보닐 함유 화합물 또는 이들의 혼합물과 접촉 반응시킴으로써 제조된다:



[A]



[B]

상기 식에서, Q는 HOH, MeOH, EtOH 또는 n-BuOH(본원에서, Me는 메틸, Et는 에틸, Bu는 부틸을 나타낸다)이고, n은 0,1 또는 그 이상이며, X 및 Y는 독립적으로 CH_2 및 C=O로 이루어진 군 중에서 선택되고, W는 CH_2, C=O,O, NH, CMe_2, C=N-알킬 및 N-알킬(이때, 알킬은 C_1 내지 C_{18}이다)로 이루어진 군 중에서 선택되며, U 및 V는 독립적으로 상기 W에 대해 정의한 바와 같거나, 또는 U 및 V 는 함께 결합되어 1,2-페닐렌, 1,8-나프탈렌-디일 또는 1,2-나프탈렌-디일을 형성 한다.

일반적으로, 신규한 화합물을 제조하기에 충분한 온도 및 시간동안 접촉 반응시킨다.

본 발명의 방법에 따라 제조된 화합물들은 용액 점도제로서 특히 유용하다.

대표적인 카보닐 단량체로는 알록산, 1,3-디메틸-알록산, 인단트리온, 테트랄린테트론, 1,8-나프탈렌-트리온, 사이클로펜탄-1,2,3-트리온, 사이클로헥산-1,2,3-트리온, 테트라하이드로푸란-2,3,4-트리온, 피롤리딘-2,3,4-트리온, 벤조피란-2,3,4-트리온, 퀴놀린-2,3,4-트리온, 로디존산, 크로콘산, 트리퀴노일, 류콘산, 이소프로필리덴 케토말로네이트 및 데하이드로아스코브산 유도체가 포함된다.

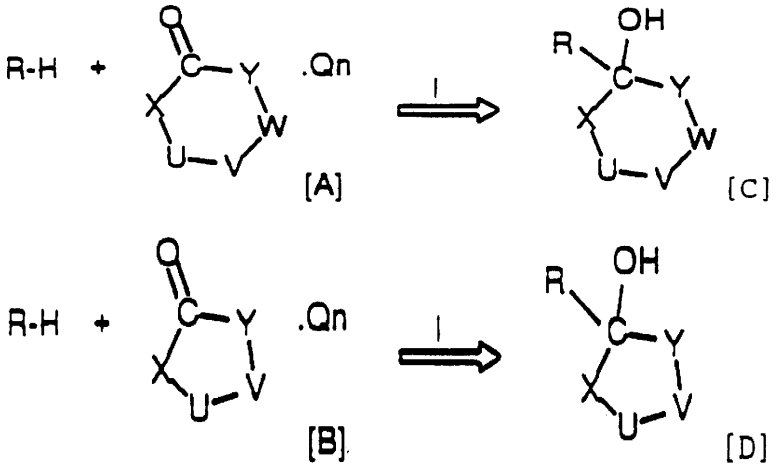
본 발명의 화합물을 제조하는데 사용되는 유용한 자유 라디칼 개시제로는 디-3급-부틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디-3급-부틸-퍼옥시헥산, 디-큐밀 퍼옥사이드와 같은 디알킬 퍼옥사이드; 3급-부틸하이드로퍼옥사이드, 3급-옥틸 하이드로퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드와 같은 알킬 퍼옥사이드; 벤조일 퍼옥사이드와 같은 아로일퍼옥사이드; 3급-부틸 퍼옥시피발레이트, 3급-부틸 퍼벤조에이트와 같은 퍼옥실 에스테르; 및 아조-비스-이소부티로니트릴과 같은 아조 화합물이 포함된다. 상기 언급한 반응 온도에서 적당한 반감기를 갖는 임의의 자유 라디칼 개시제를 사용할 수 있다.

카보닐 단량체의 라디칼 개시 반응은 데칸, 헥사데칸, 옥타데칸, 트리코산, C_{10} 내지 약 C_{50} 파라핀과 같은 노르말 알칸; 디메틸 헥산, 트리메틸데칸, 테트라메틸펜타데칸[프리스탄과 같은 분지된 알칸; 화이트 오일(white oil), 뉴졸(Nujol), 수소화 올리고머 및 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 C_{10} 내지 약 C_{500}을 갖는 고분자량의 올레핀 올리고머의 코-올리고머; OH, $O[CH_2CH_2O]_xH$ (이때 x는 1 내지 10이다), Cl, CN, COOH, COO알킬, C[=O]알킬 (이때 알킬은 C_1 내지 C_{18}이다), 아릴 및 에틸렌 그룹과 같은 하나 이상의 작용성 그룹을 갖는 노르말 및 분지된 알칸으로 이루어진 치환된 탄화수소로 이루어진 군 중에서 선택할 수 있는 광범위한 탄화수소에 적용할 수 있다. 유용한 치환된 탄화수소의 대표적인 예는 데카놀, 옥타데카놀,에톡시화 옥타데카놀, 스테아르산, 에틸 스테아레이트, 메틸 데실 케톤, 테트라프로필벤젠, 옥타데센, 테트라프로필렌, 테트라이소부틸렌, 미네랄 오일 및 합성 윤활유로 이루어져 있다.

유용한 중합체에는 하나 이상의 하기 단량체로 부터 유도된 중합체가 포함되지만 이에 국한되지 않는다: 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 고급 α-올레핀, 스티렌, 알릴 에스테르, 비닐 에스테르 및 할라이드(예: 비닐 아세테이트 및 비닐 클로라이드), 아크릴산, 아크릴로니트릴 등. 중합체들은 선형 또는 분지된 고분자량 또는 저분자량(수 평균 분자량(Mn)=500 내지 천만)의 중합체일 수 있다. 즉, 고밀도 및 저밀도 폴리에틸렌과 같은 에틸렌의 단독 중합체; 어택틱 또는 결정성 폴리프로필렌; 폴리부텐; 폴리이소부틸렌; 고급 α-올레핀의 단독 중합체와 공중합체; 프로필렌, EPR과 에틸렌의 공중합체(이는 또한 비공액 디엔(EPDM)을 함유할 수 있다); 부텐 또는 고급 α-올레핀과 에틸렌의 공중합체; 부텐 및 고급 α-올레핀과 프로필렌의 공중합체일 수 있다. 부타디엔 및 이소프렌과 같은 디엔을 공중합체 제조시에 사용할 때, 생성된 중합체는 에틸렌형 불포화기 거의 모두가 포화되도록 수소화하는 것이 바람직하다. 유용한 중합체로는 수소화된 스티렌 부타디엔 블록, 수소화된 스티렌 이소프렌 블록 및 별구조의 중합체가 포함된다.

과잉 에틸렌형 불포화기를 함유한 중합체들은 라디칼 그래프팅 도중에 가교결합되기 쉽기 때문에 에틸렌형 불포화 잔여량 만을 함유한 중합체가 바람직하다.

대표적인 반응도식은 하기 식으로 나타낸다:



여기서, R-H는 탄화수소 또는 중합체를 나타내고, I는 자유 라디칼 개시제를 나타내며, 일반식[A] 및 [B]는 사이클릭 카보닐 화합물을 나타내고, 일반식[C] 및 [D]는 라디칼 부가물을 나타낸다.

사이클릭 카보닐 단량체와 탄화수소 및/또는 중합체 물질의 반응은 용액 및 용융물 상태로, 러버 밀(Rubber mill), 브래드벤더(Bradbender), 압출기 또는 벤버리(Banbuly) 혼합기와 같은 중합체 가공 장치에서 일어날 수 있다.

전형적으로, 용액 중에서 그래프팅시킬 때 중합체는 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 또는 미네랄 오일과 같은 적당한 용매중에 용해시키고 사용할 라디칼 개시제에 따라 약 90℃ 내지 약 180℃범위의 온도로

가열한다. 카보닐 단량체를 가하고, 하이드레이트, 알콜레이트 또는 극성 용질로서 결합시킬 수 있는 임의의 라디칼-반응성 카보닐 그룹이 유리되도록 적당한 기간동안 가열한다. 이때에, 라디칼 개시제는 한번에 가하거나 또는 적당한 시간, 대개 약 5 내지 60분에 걸쳐 적가시킨다. 또다른 선택 사항은 적당한 용매 중에서 단량체와 퍼옥사이드의 혼합물을 라디칼 개시제의 반감기에 일치하는 부가 속도 및 적당한 반응 온도에서 탄화수소 또는 중합체 용액에 가하는 것이다. 반응 혼합물은 가시적으로 색이 변할때까지 교반하면서 가열하는데, 탄화수소에 대한 카보닐 단량체의 라디칼 부가가 완료되었음을 적외선 분석 및/또는 핵 자기 공명(nmr) 분석에 의해 알 수 있다. 무수 인단 트리온과 같은 카보닐 단량체와의 그래프팅 반응은 균질 그래프팅 반응에서 단량체가 완전히 소모됨을 나타내는 자주색, 녹색, 황색 및 최종적으로 금색으로의 색 변화가 나타난다. 하이드로카빌 자유 라디칼을 카보닐 단량체(예:인단트리온)에 첨가하는 도중에 일어나는 가시적 색 변화는 그래프팅 반응의 진행을 검사하기 위한 편리한 방법을 제공한다. 온도 및 농도에 따라, 약 0.1 내지 12시간의 반응 시간은 대체로 라디칼 부가물로의 높은 전환율에 이르기에 충분하다.

일반적으로, 카보닐 단량체의 사용량은 라디칼 부가물에서 원하는 작용기의 양에 따라 변한다. 0.1중량% 내지 약 20중량% 범위의 카보닐 단량체인, 탄화수소 및 중합체로의 라디칼 그래프팅의 양은 쉽게 얻을 수 있다. 더우기, 본 발명의 카보닐 단량체에 의해 실현된 높은 그래프팅 효율은 대체로 과잉의 카보닐 단량체의 사용을 필요로 하지 않는다. 또한, 탄화수소 및 중합체 물질로의 사이클릭 카보닐 단량체의 라디칼 그래프팅 효율이 높아 대체로 스트리핑 또는 여과과정이 필요없다.

필요한 경우, 작용화된 생성물은 증발 기술을 사용하여 용매를 제거함으로써 또는 작용성 중합체의 경우에는 반응 혼합물을 작용화된 중합체의 침전을 유발하는, 극성 용매(예:아세톤 또는 메탄올)에 가함으로써 단리시킬 수 있다.

또한 중합체의 라디칼 그래프팅은 용매없이 용융물로서, 또는 러버 밀, 압출기, 벤버리 혼합기, 브래벤더 혼합기 등과 같은 중합체 가공 장치에서 수행할 수 있다. 라디칼 그래프팅을 괴상 중합으로 수행할 때에는 약 90℃ 내지 약 220℃범위의 반응 온도 및 약 0.05 내지 약 1시간 범위의 반응시간이 전형적이다.

라디칼 개시제의 사용량은 카보닐 단량체의 중량을 기준으로 1 내지 100중량% 범위가 일반적이고, 종종 자유 라디칼의 성질 및 그래프트될 탄화수소 또는 중합체 물질의 성질에 따라 변한다. 특정 중합체는 가교 결합되기 쉽고/쉽거나 쇄가 절단되기 쉬워 시약 농도, 시간, 온도 및 공정 조건을 신중히 고려할 필요가 있으므로 상기 변수들은 그래프팅 공정에서 모두 종속 변수들이다. 통상적으로, 산소가 없는 반응기 중 약 120℃ 내지 약 180℃범위의 그래프팅 온도에서 약 10중량% 내지 약 50중량%의 자유 라디칼 개시제를 사용하는 그래프팅 공정으로 상당량의 부가된 카보닐 단량체를 갖는 작용성 중합체를 생산할 수 있다.

[실시예]

[실시예 1]

34.1g의 n-데칸과 1g의 인단트리온(IT)의 혼합물을 질소 대기하에 160℃로 가열하였다. 용해시킨 IT 일부로 인해 160℃에서 반응 혼합물이 녹색이 되었다. 0.5㎖의 t-부틸 퍼옥사이드(눈금이 있는 피펫으로 1회 용량으로)를 160℃에서 교반 혼합물에 가한 후, 서서히 IT는 용해되며 약 10분이 지난 후에, 금색 용액을 수득하였다. 160℃에서 1시간 동안 가열한 후, 용액을 회전증발시켰다. 잔사는 5.8μ의 강한 카보닐 흡수 밴드를 갖는 적외선 스펙트럼, 226.5nm에서 강한 흡수 밴드를 갖는 자외선-가시광선 스펙트럼 및 m/e=302에서 분자 이온을 갖는 몇몇 이성체를 알 수 있는 기체 크로마토그래피(gc)-질량 스펙트럼으로 특징지어진다.

[실시예 2]

마그네틱 교반기, 온도계, 환류 응축기 및 적가 깔때기가 장착된 100㎖용량의 3구 환저 플라스크에 34.1㎖의 프리스탄(2,6,10,14-테트라메틸펜타데칸) 및 1.0g의 무수 닌하이드린을 충전시켰다. 교반 혼합물을 150℃로 서서히 가열하고, 자주색 닌하이드린을 용해시켜 암청색 용액을 수득하였다. 반응 온도가 160℃에 이르면,0.5㎖의 디-3급-부틸 퍼옥사이드를 눈금이 있는 피펫을 사용하여 한번에 교반반응 용액에 가하였다. 반응 온도가 163℃로 자발적으로 상승되고 용액의 색은 약 8분이내로 암청색에서 녹색, 황색 및 오렌지색으로 차례로 변하였다.

혼합물을 진공 증류하여 5.85μ에서 우세한 카보닐 흡수 밴드를 갖는 적외선 스펙트럼, m/e=428에서 분자 이온을 갖는 이성체를 알 수 있는 gc-질량 스펙트럼 및 인단-1,2,3-트리온에 프리스탄을 라디칼 첨가함으로써 유도되는 이성체의 혼합물에 일치하는 탄소 자기 공명 스펙트럼으로 특징지어지는 잔사를 수득하였다.

[실시예 3]

1g의 인단트리온, 10㎖의 프리스탄 및 20g의 1,2-디클로로벤젠의 혼합물을 질소 대기하에 교반 반응기에서 합하여 투명한 암녹색 용액을 얻을 때까지 160℃로 가열하였다. 자유 라디칼 개시제(t-부틸 퍼옥사이드,1㎖)를 5분간에 걸쳐 적가하였다. 이 기간 동안, 용액의 색은 녹색에서 황색으로 최종적으로는 밝은 오렌지색으로 변했다. 30분동안 160℃에서 계속 가열하고 용액을 회전 증발시켰다. 잔사를 gc-질량 스펙트럼으로 분석하면 인단트리온에 프리스탄 라디칼을 첨가하여 생기는 이성체의 존재가 나타난다. 상기 생성물의 자외선-가시광선 스팩트럼은 295nm에서 강한 흡수 밴드를 가짐을 특징으로 한다.

[실시예 4]

1g의 인단트리온, 20㎖의 1,2-디클로로벤젠 및 10㎖의 n-노나놀의 혼합물을 마그네틱 교반기, 응축기 및 적가 깔때기가 장착된 50㎖ 용량의 3구 환저 플라스크에 가하였다. 투명한 암녹색 용액을 얻을때까지 상기 혼합물을 160℃에서 교반하였다. 마이크로-피펫을 사용하여, 1㎖의 t-부틸 퍼옥사이드를 160℃에서 교반시킨 암녹색 용액에 한번에 가하였다. 11분 동안에 걸쳐 용액의 색이 암녹색에서 금색으로 최종적으로는 밝은 오렌지색으로 변하였다. 회전 증발시켜 약 3μ에서 하이드록실 흡수 밴드 및 5.8μ에서 카보닐 흡수 밴드를 갖는 적외선 스펙트럼, 및 n-노나놀을 인단트리온에 자유 라디칼 첨가함으로써 생기는 이성

체 부가물의 존재를 확인하는 질량 스펙트럼으로 특징지어지는 잔사를 수득하였다.

[실시예 5]

실시예 7의 방법에 따라, 에틸 카프로에이트를 인단트리온과 반응시켜 인단트리온에 에스테르의 라디칼 첨가와 일치하는 적외선 및 질량 스펙트럼을 갖는 생성물을 수득하였다.

[실시예 6]

1g의 1,3-디메틸알록산, 20g의 1,2-디클로로벤젠 및 10㎖의 프리스탄의 혼합물을 응축기, 마그네틱 교반기, 온도계 및 적가 깔때기가 장착되고 질소-블랭킷된 100㎖용량의 환저 플라스크에서 혼합하였다. 온도가 160℃에 이르면 라디칼 개시제인 t-부틸 퍼옥사이드(0.5㎖)를 모두 한번에 가하고, 투명한 용액을 얻을 때까지 (약 1시간) 상기 혼합물을 160℃에서 교반하였다. 용액을 회전 증발시켜 5.9μ에서 강한 카보닐 흡수 밴드를 갖는 적외선 스펙트럼, 및 디메틸알록산에의 프리스탄의 라디칼 첨가에 의해 형성된 부가물의 존재를 확인하는 질량 스펙트럼으로 특징지어지는 잔사를 수득하였다.

[실시예 7]

실시예 9의 일반적인 방법에 따라, 알록산은 옥타데칸 및 프리스탄으로 부터 발생된 라디칼에 각각 첨가하는 것을 촉진시켜 5-옥타데실- 및 5-프리스틸-5-하이드록시-바비투르산의 이성체 혼합물을 각각 수득하였다. 각각의 라디칼 부가물은 5.9μ에서 강한 카보닐 흡수 밴드를 갖는 적외선 스펙트럼 및 제안된 라디칼 부가물과 일치하는 질량 스펙트럼을 나타냈다.

[실시예 8]

10g의 폴리이소부틸렌(Mn=950), 20㎖의 1,2-디클로로벤젠 및 2g의 인단트리온 하이드레이트의 혼합물을 질소 대기로 블랭킷된 반응기에서 합하여 기계적으로 교반하고 160℃로 가열하였다. 개시제인 t-부틸 퍼옥사이드(0.5㎖)를 15분에 걸쳐 160℃에서 교반시킨 암녹색 혼합물에 적가하였다. 이 기간 동안, 혼합물의 색은 녹색에서 금색으로 변했다. 약 2시간 더 계속 가열하였다. 냉각시킨 혼합물을 사이클로헥산 200㎖로 희석하고, 2회 여과하고 회전 증발에 의해 농축시켰다. 상기 잔사는 5.8μ에서 강한 카보닐 흡수 밴드를 갖는 적외선 스펙트럼을 특징으로 하며 3.50% 산소를 함유하는 것으로 분석되었다.

[실시예 9]

용매를 사용하지 않는 것을 제외하곤 실시예 11과 유사한 방식으로, 13g의 폴리이소부틸렌(Mn=1300)을, 0.5㎖의 t-부틸 퍼옥사이드를 사용하여 개시함으로써 160℃에서 무수 인단트리온 1.6g과 라디칼 그래프팅시켰다. 몇시간 동안 가열하여 암갈색 반응 혼합물을 수득하여 이를 냉각시키고 200㎖의 사이클로헥산으로 희석하고 여과하였다. 여액을 증발시켜 5.8μ에서 우세한 카보닐 흡수 밴드를 특징으로 하며 3.05% 산소를 함유하는 것으로 분석된 잔사를 수득하였다.

[실시예 10]

22.5g의 폴리이소부틸렌(Mn=2250)과 1.6g의 진홍색 인단트리온의 혼합물을 160℃로 가열한 후 한번에 0.10㎖의 개시제(t-부틸 퍼옥사이드)로 처리하였다. 3시간 동안 160℃에서 교반시킨 후, 반응 혼합물을 냉각하고 200㎖의 사이클로헥산으로 희석하고 2회 여과하였다. 여액을 회전 중발시켜 5.8μ에서 강한 카보닐 흡수 밴드를 특징으로 하며 2.2% 산소를 함유하는 것으로 분석된 잔사를 수득하였다.

[실시예 11]

10g의 폴리이소부틸렌 샘플(Mn=950)을 질소로 블랭킷된 반응기에 충전시켜 170℃로 가열하였다. 1.6g의 무수 알록산 및 1.0㎖의 t-부틸 퍼옥사이드를 함유한 20㎖의 디옥산 용액을 1시간동안 170℃에서 교반시킨 폴리이소부틸렌에 적가 하였다. 디옥산 용액을 가할 때 디옥산을 반응기에서 증류제거함으로써 170℃에서 온도를 유지하였다. 4시간 동안 170℃에서 가열한 후, 반응 혼합물을 냉각하고 약 200㎖의 사이클로헥산으로 희석하고 여과하였다. 회전증발시켜 5.9μ에서 강한 카보닐 흡수 밴드를 갖는 적외선 스펙트럼을 특징으로 하고 1.62% 질소를 함유하는 것으로 분석된 잔사를 수득하였다.

[실시예 12]

단량체를 10g의 폴리이소부틸렌 및 20㎖의 1,2-디클로로벤젠과 혼합하고,상기 혼합물을 160℃로 가열하고 0.5㎖의 t-부틸 퍼옥사이드를 적가함으로써 라디칼 공정을 개시하여 승화시킨 1,3-디메틸-알록산(1.7g)을 폴리이소부틸렌(Mn=950)상에 그래프팅시켰다. 생성된 용액을 4시간동안 가열하고, 냉각하고, 300㎖의 사이클로헥산으로 희석하여 여과하였다. 여액을 회전증발시켜 5.9μ에서 카보닐 밴드를 갖는 적외선 스펙트럼을 특징으로 하고 1.48% 질소를 함유하는 것으로 분석된 잔사를 수득하였다.

[실시예 13]

약 160℃에서 90㎖의 1,2-디클로로벤젠 중에서 시약들 모두를 용해시킴으로써 55중량%의 프로필렌을 함유하고 Mn=54,000인 10g의 에틸렌-프로필렌 공중합체를 1g의 무수 인단트리온으로 개질하였다. 0.5㎖의 t-부틸 퍼옥사이드를 첨가하여 녹색 용액을 오렌지빛 금색으로 변화시키고 15분후 매우 점성이 있게 된다. 50㎖의 디클로로벤젠을 첨가하여 용액을 희석하고(겔형성이 관찰되지 않음) 160℃에서 4시간 동안 교반하였다. 냉각시킨 용액을 100㎖의 사이클로헥산으로 희석하고 1ℓ의 아세톤에 서서히 가하였다. 침전된 중합체를 사이클로헥산 중에 재 용해시키고 다시 다량의 아세톤으로 침전시키고, 40℃ 진공에서 밤새 건조시켰다.

상기 중합체는 5.8μ에서 우세한 카보닐 흡수를 갖는 적외선 스펙트럼(필름)을 특징으로 하고 2.10% 산소를 함유하는 것으로 분석되었다.

[실시예 14]

실시예 16에서 사용한 10g의 에틸렌-프로필렌 공중합체 샘플 및 90g의 디클로로벤젠을 질소로 블랭킷된

반응기에 충전시키고 150℃로 가열하였다. 1g의 무수 알록산을 함유한 20㎖의 디옥산 용액 및 0.5㎖의 t-부틸 퍼옥사이드를 15 분에 걸쳐 160℃에서 교반시킨 중합체 용액에 적가하였다. 디옥산 용액을 가할 때 디옥산을 반응기에서 증류 제거함으로써 온도를 160℃로 유지하였다. 약 2시간동안 160℃에서 가열한 후, 반응 혼합물을 냉각하고 약 200㎖의 사이클로헥산으로 희석하고 1ℓ의 아세톤에 서서히 가하여 작용화된 중합체를 침전시켰다. 오렌지빛 중합체를 사이클로헥산 중에 재용해시키고 다량의 아세톤에 다시 가하였다. 침전된 중합체를 40℃진공에서 밤새 건조시켰다. 건조된 중합체는 5.9μ에서 강한 카보닐 흡수 밴드를 갖는 적외선 스펙트럼을 특징으로 하고 0.65% 질소를 함유하는 것으로 분석되었다.

[실시예 15]

40g의 디클로로벤젠 중에 용해된 10g의 수소화된 폴리-α-올레핀, 구체적으로는 폴리데센-1[Mn=약 400] 및 50g의 디클로로벤젠 중에 용해된 0.5g의 무수인단트리온을 질소-블랭킷된 반응기에서 합하여 약 160℃로 가열하였다. 1㎖의 t-부틸 퍼옥사이드를 약 160℃로 유지한 교반시킨 녹색 용액에 한번에 가하였다. 약 15분 이내에, 용액의 색은 녹색에서 금색으로 변했으며 이는 인단트리온 단량체가 라디칼-촉진 그래프팅 반응에서 완전히 소모됨을 나타낸다. 회전 증발시켜 약 5.8μ에서 강한 케톤 카보닐 흡수에 의해 좌우되는 적외선 스펙트럼, 출발 중합체와 같은 다분산성을 특징으로 하는 작용성 중합체의 존재를 확인하는 자외선-겔 투과 크로마토그램 및 작용성 중합체가 2.2% 산소를 함유함을 나타내는 원소 분석에 의해 특징지어지는 잔사를 수득하였다.

[실시예 16]

펜타에리트리톨을 알카노산 혼합물로 에스테르화하여 수득한 10g의 폴리에스테르 기본용액(basestock)(피크 MW=427) 및 1g의 무수 인단트리온을 질소-블랭킷된 반응기에서 합하여 인단트리온 단량체가 용해될 때까지 약 160℃로 가열하였다. 약 1㎖의 t-부틸 퍼옥사이드를 약 160℃로 유지시킨 교반 녹색 용액에 한번에 가하였다. 1시간 후 용액의 색은 녹색에서 금색으로 변하였다. 냉각 잔사를 열 분무 질량 스펙트럼에 의해 분석한 결과 인단트리온을 폴리에스테르 기본용액에 가하였음이 밝혀졌다.

[실시예 17]

90g의 클로로벤젠 중에 용해된 10g의 수소화 별-형상의 폴리이소프렌 중합체 및 100g의 클로로벤젠 중에 용해된 0.25g의 무수 인단트리온을 질소-블랭킷된 반응기에서 혼합하여 약 100℃로 가열하였다. 0.5g의 t-부틸 퍼옥시피발레이트를 교반시킨 녹색 용액에 한번에 가하고 70분후 용액의 색은 녹색에서 금색으로 변했다. 단리시킨 중합체는 5.8μ에서 카보닐 흡수 밴드를 갖는 적외선 스펙트럼을 특징으로 하고 2.18% 산소를 함유하는 것으로 분석되었다.

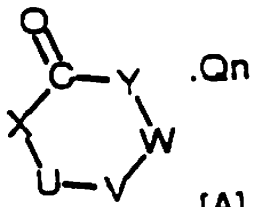
[실시예 18]

10g의 별-형상의 폴리이소프렌 중합체 및 0.25g의 무수 인단트리온을 160℃의 질소-블랭킷된 반응기에서 190g의 디클로로벤젠 중에 용해시켰다. 녹색 용액을 0.25㎖의 t-부틸 퍼옥사이드로 한번 처리하고 40분 이내에 녹색에서 금색으로 변했다. 단리된 중합체는 5.8μ에서 강한 카보닐 흡수 밴드를 갖는 적외선 스펙트럼을 특징으로 하고 1.09% 산소를 함유하는 것으로 분석되었다.

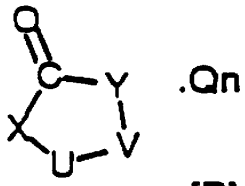
(57) 청구의 범위

청구항 1

자유 라디칼 개시제의 존재하에, 탄소수 10 내지 50의 포화 탄화수소, 탄소수 10 내지 50의 치환된 포화 탄화수소, 수 평균 분자량 500 내지 천만의 탄화수소 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 화합물을 하기 일반식 [A] 또는 [B]를 갖는 카보닐 화합물 또는 이들의 혼합물과 접촉 반응시킴으로써 형성된 카보닐 함유 화합물:



[A]



[B]

상기 식에서, Q는 HOH, MeOH, EtOH 또는 n-BuOH이고, n은 0,1 또는 그 이상이며, X 및 Y는 독립적으로 CH_2 및 C=O로 이루어진 군 중에서 선택되고, W 는 CH_2, C=O, O, NH, CMe_2, C=N-알킬 및 N-알킬(이때, 알킬은 C_1 내지 C_{18}이다)로 이루어진 군 중에서 선택되며, U 및 V는 독립적으로 CH_2, C=O, O, NH, CMe_2, C=N-알킬 및 N-알킬(이때, 알킬은 C_1 내지 C_{18}이다)로 이루어진 군 중에서 선택되거나, 또는 함께 결합되어 1,2-페닐렌, 1,8-나프탈렌-디일 또는 1,2-나프탈렌-디일을 형성하고, 단, X, Y, U, V 및 W중 적어도 하나는 C=O이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 접촉 반응 온도가 약 90℃ 내지 약 220℃인 화합물.

청구항 3

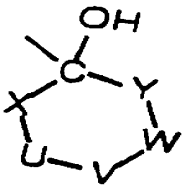
제2항에 있어서, 카보닐 화합물이 일반식 [A]를 갖는 화합물.

청구항 4

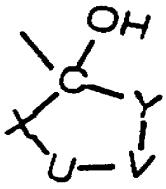
제2항에 있어서, 카보닐 화합물이 일반식[B]를 갖는 화합물.

청구항 5

(a) 탄소수 10 내지 50의 포화 탄화수소, 탄소수 10 내지 50의 치환된 포화 탄화수소 및 수 평균 분자량 500 내지 천만의 탄화수소 중합체로 이루어진 군 중에서 선택된 탄화수소 라디칼, 및 (b) 하기 일반식으로 이루어진 군 중에서 선택된 사이클릭 라디칼을 포함하는 화합물:



및



상기 식에서, X 및 Y는 독립적으로 CH_2 및 C=O로 이루어진 군 중에서 선택되고, W는 CH_2, C=O, O, NH, CMe_2, C=N-알킬 및 N-알킬(이때, 알킬은 C_1 내지 C_{18} 이다)로 이루어진 군 중에서 선택되며, U 및 V는 독립적으로 CH_2, C=O, O, NH, CMe_2, C=N-알킬 및 N-알킬(이때, 알킬은 C_1 내지 C_{18}이다)로 이루어진 군 중에서 선택되거나, 또는 함께 결합되어 1,2-페닐렌, 1,8-나프탈렌-디일 또는 1,2-나프탈렌-디일을 형성하고, 단, X, Y, U, V 및 W중 적어도 하나는 C=O이다.

청구항 6

제5항에 있어서, 치환된 탄화수소가 OH, $O[CH_2CH_2O]_xH$(이때, x는 1 내지 10이다), Cl, CN, COOH, COO알킬(이때, 알킬은 C_1 내지 C_{18}이다), 아릴 및 에틸렌으로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 화합물.

청구항 7

제5항에 있어서, 중합체가 폴리올레핀, 폴리알킬 에스테르, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 할라이드 및 에스테르로 이루어진 군 중에서 선택되는 화합물.