



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0060820
(43) 공개일자 2015년06월03일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>C08F 212/08</i> (2006.01) <i>C08F 212/34</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
<i>C08F 212/08</i> (2013.01)
<i>C07C 13/11</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7010254</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년08월28일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년04월21일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2013/056943</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/051918
국제공개일자 2014년04월03일</p> <p>(30) 우선권주장
61/705,369 2012년09월25일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자
웬드랜드 마이클 에스.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>를 조셉 디.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(74) 대리인
유미특허법인</p> |
|---|--|

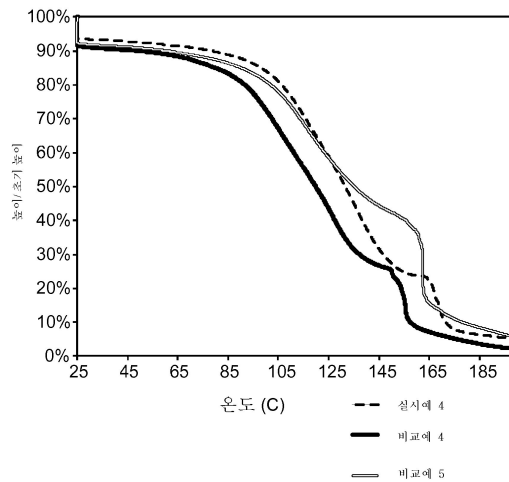
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **강성의 뒤틀린 다이비닐 가교결합제**

(57) 요약

강성의 뒤틀린 다이비닐 가교결합제를 함유하는 중합성 조성물, 및 중합성 조성물로부터 제조되는 중합체 재료가 기재된다. 가교결합제는 스피로비스인단-유형 구조를 가지며, 자유 라디칼 중합 반응을 진행할 수 있다. 중합성 조성물로부터의 중합체 재료의 제조 방법이 또한 기재된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 212/34 (2013.01)

명세서

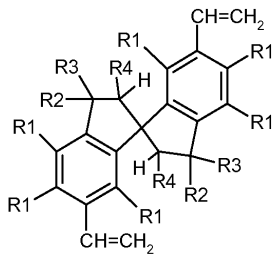
청구범위

청구항 1

a)

i) 하기 화학식 I의 제1 단량체:

[화학식 I]



상기 식에서,

각각의 R1은 독립적으로 수소, 할로, 알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 아르알킬이고;

각각의 R2는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 또는 하이드록실이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, 또는 R3 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성하고;

각각의 R3은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 또는 하이드록실이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, R2 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성하거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R4와 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성하고;

각각의 R4는 독립적으로 수소이거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성하며, 및

ii) 스티렌, 하나 이상의 알킬 기로 치환된 스티렌, 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 이들의 조합인 제2 단량체를 포함하며,

화학식 I의 상기 제1 단량체는 상기 제2 단량체의 몰을 기준으로 25 몰% 이하의 양으로 존재하는, 단량체 혼합물; 및

b) 자유 라디칼 개시제를 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 단량체의 각각의 R1은 수소 또는 할로인, 중합성 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 단량체의 각각의 R2 및 각각의 R3은 알킬인, 중합성 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 단량체의 R4는 수소인, 중합성 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 단량체는 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비스인단-6,6'-다이비닐인, 중합성 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 1 내지 25 몰%의, 화학식 I의 상기 제1 단량체를 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 조성물은 (1) 상기 단량체 혼합물 및 자유 라디칼 개시제를 포함하는 유기상, 및 (2) 물 및 현탁제를 포함하는 수성상을 포함하며, 상기 유기상은 상기 수성상 내 소적(droplet)으로서 현탁되는, 중합성 조성물.

청구항 8

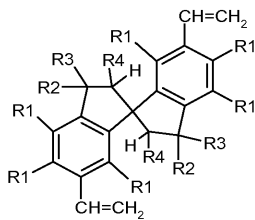
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 조성물은 화학식 I과는 상이한 추가적인 가교결합제를 추가로 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 9

a)

i) 하기 화학식 I의 제1 단량체:

[화학식 I]



상기 식에서,

각각의 R1은 독립적으로 수소, 할로, 알킬, 아릴, 알콕시알킬, 또는 아르알킬이고;

각각의 R2는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알콕시알킬, 아르알킬, 또는 하이드록실이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, 또는 R3 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성하고;

각각의 R3은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알콕시알킬, 아르알킬, 또는 하이드록실이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, R2 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성하거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R4와 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성하고;

각각의 R4는 독립적으로 수소이거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성하며, 및

ii) 스티렌, 하나 이상의 알킬 기로 치환된 스티렌, 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 이들의 조합인 제2 단량체를 포함하며,

화학식 I의 상기 제1 단량체는 상기 제2 단량체의 몰을 기준으로 25 몰% 이하의 양으로 존재하는, 단량체 혼합물; 및

b) 자유 라디칼 개시제를 포함하는 중합성 조성물의 중합된 생성물을 포함하는, 중합체.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 1 내지 25 몰%의, 화학식 I의 상기 제1 단량체를 포함하는, 중합체.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 화학식 I과는 상이한 가교결합체를 추가로 포함하는, 중합체.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체는 입자 또는 비드의 형태인, 중합체.

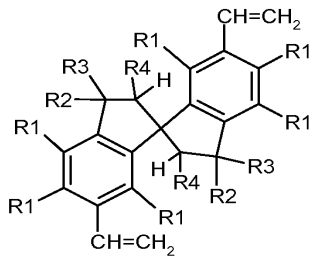
청구항 13

가교결합된 중합체 재료의 제조 방법으로서,

a)

i) 하기 화학식 I의 제1 단량체:

[화학식 I]



상기 식에서,

각각의 R1은 독립적으로 수소, 할로, 알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 아르알킬이고;

각각의 R2는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 또는 하이드록실이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, 또는 R3 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성하고;

각각의 R3은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 또는 하이드록실이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, R2 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성하거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R4와 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성하고;

각각의 R4는 독립적으로 수소이거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성하며, 및

ii) 스티렌, 하나 이상의 알킬 기로 치환된 스티렌, 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 이들의 조합인 제2 단량체를 포함하며,

화학식 I의 상기 제1 단량체는 상기 제2 단량체의 물을 기준으로 25 몰% 이하의 양으로 존재하는, 단량체 혼합물; 및

b) 자유 라디칼 개시제를 포함하는, 중합성 조성물을 제조하는 단계; 및

상기 중합성 조성물을 자유 라디칼 중합시켜 상기 가교결합된 중합체 재료를 형성하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 중합성 조성물은 (1) 상기 단량체 혼합물 및 상기 자유 라디칼 개시제를 포함하는 유기상, 및 (2) 물 및 현탁제를 포함하는 수성상을 포함하며, 상기 유기상은 상기 수성상 내에 소적으로서 현탁되는, 제조 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 방법은 상기 가교결합된 중합체 재료를 가열하여 가교결합도를 증가시키는 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2012년 9월 25일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/705369호의 이익을 주장하며, 그의 개시 내용은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다.

[0003] 강성의 뒤틀린(rigid and contorted) 다이비닐 가교결합제를 함유하는 중합성 조성물, 및 이 중합성 조성물로부터 제조되는 중합체 재료가 기재된다.

배경기술

[0004] 다수의 응용을 위해 고성능 특수 중합체 재료가 요구된다. 특히, 비교적 높은 압력 및/또는 비교적 높은 온도에서 사용될 수 있는 중합체 재료는, 예를 들어, 고압 크로마토그래피 컬럼에서의 크로마토그래피 매질 및 지하지형(subterranean formation)으로부터의 석유 및 천연 가스의 이동에 있어서의 프로판트(proppant) 재료와 같은 응용을 위해 요구된다. 이들 응용에 적합한 중합체 재료는 보통 가교결합된다.

[0005] 다이비닐벤젠 가교결합된 폴리스티렌은 크로마토그래피 매질로서 사용되는 중요한 중합체 시스템이다. 특히, 고압 크로마토그래피 분야에서, 더 높은 압력의 사용은 훨씬 더 큰 분리력을 부여할 수 있는 것으로 인식되어 왔다. 따라서, 변형 없이 더 높은 압력 (및 일부 경우에 더 높은 온도)을 견딜 수 있는 크로마토그래피 매질에 대한 요구가 증대되고 있다.

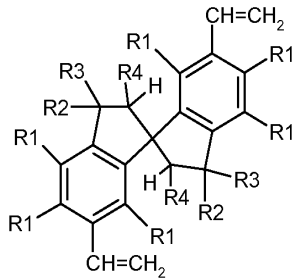
[0006] 가교결합된 중합체 비드가 석유 회수를 위해 사용되어 왔다. 석유에 대한 수요로 인해 석유 업계는, 셰일 암반 지형과 같이 도달하기 어려운 곳에서 석유를 회수하기 위해 프래킹(fracking)과 같은 방법을 개발하게 되었다. 그러한 기술은, 가스 또는 석유가 더 신속하게 채취될 수 있도록 암반의 틈새를 개방된 상태로 유지하기 위한 (즉, 암반의 틈새를 받쳐 개방된 상태로 하기 위한) 프로판트 재료의 사용을 필요로 한다. 프로판트 재료는 석유 회수와 관련된 압력 및 온도 조건 하에서의 변형 및 파열에 대해 복원력이 있어야만 한다.

발명의 내용

[0007] 강성의 뒤틀린 다이비닐 가교결합제를 함유하는 중합성 조성물, 및 중합성 조성물로부터 제조되는 중합체 재료가 기재된다. 이들 가교결합제는, 다이비닐벤젠과 같이 보통 사용되는 다른 가교결합제 대신에 사용될 수 있으며, 그에 의해, 예를 들어, 스티렌, 하나 이상의 알킬 기로 치환된 스티렌, 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 이들의 조합과 같은 단량체로부터 더 높은 유리 전이 온도, 더 높은 내압축성, 및 개선된 열안정성을 갖는 중합체 재료를 형성할 수 있다.

[0008] 일 태양에서, 중합성 조성물이 제공된다. 중합성 조성물은 a) 단량체 혼합물 및 b) 자유 라디칼 개시제를 함유한다. 단량체 혼합물은, i) 하기 화학식 I의 가교결합제인 제1 단량체:

[0009] [화학식 I]



[0010]

[0011]

및 ii) 스티렌, 하나 이상의 알킬 기로 치환된 스티렌, 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 이들의 조합인 제2 단량체를 포함한다. 화학식 I에서, 각각의 R1은 독립적으로 수소, 할로, 알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 아르알킬이다. 각각의 R2는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 하이드록실, 또는 실릴옥시이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 합해져서 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 합해져서 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, 또는 R3 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 합해져서 카르보닐 기를 형성한다. 각각의 R3은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 하이드록실, 또는 실릴옥시이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 합해져서 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 합해져서 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, R2 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 합해져서 카르보닐 기를 형성하거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R4와 합해져서 탄소-탄소 결합을 형성한다. 각각의 R4는 독립적으로 수소이거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성한다. 단량체 혼합물 중 화학식 I의 가교결합체의 양은 제2 단량체의 몰을 기준으로 25 몰% 이하이다.

[0012]

제2 태양에서, 상기한 바와 같은 중합성 조성물의 중합된 생성물인 중합체가 제공된다.

[0013]

제3 태양에서, 가교결합된 중합체 재료의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 상기한 바와 같은 중합성 조성물을 제공하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 중합성 조성물을 자유 라디칼 중합시키는 단계를 추가로 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0014]

도 1은, 화학식 I의 가교결합제를 사용하여 제조된 예시적인 중합체에 대한, 그리고 가교결합제로서 다이비닐벤젠을 사용한 2가지 비교예에 대한, 내압축성 대 온도 (°C)의 도면(plot)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015]

강성의 뒤뜰린 다이비닐 가교결합제를 함유하는 중합성 조성물, 및 중합성 조성물로부터 제조되는 중합체 재료가 기재된다. 가교결합제는 스피로비스인단-유형 구조를 가지며, 자유 라디칼 중합 반응을 진행할 수 있다. 중합성 조성물은 가교결합 단량체인 제1 단량체, 및 스티렌, 하나 이상의 알킬 기로 치환된 스티렌, 알킬 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 제2 단량체를 포함한다. 중합체 재료의 제조 방법이 또한 기재된다.

[0016]

단수형 용어는 기재되어 있는 요소들 중 하나 이상을 의미하도록 "하나 이상"과 서로 바꾸어서 사용될 수 있다.

[0017]

용어 "할로"는 할로젠 원자의 라디칼인 1가 기를 지칭한다. 할로는 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 요오도일 수 있다.

[0018]

용어 "알킬"은 알칸의 라디칼인 1가 기를 지칭한다. 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있으며 선형, 분지형, 환형, 또는 이들의 조합일 수 있다. 알킬은, 선형인 경우, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 알킬은, 분지형 또는 환형인 경우, 3 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다.

[0019]

용어 "알콕시"는 화학식 -OR (상기 식에서, R은 상기에 정의된 바와 같은 알킬임)의 1가 기를 지칭한다.

[0020]

용어 "아릴"은 방향족 카르보사이클릭 화합물의 라디칼인 1가 기를 지칭한다. 아릴 기는 하나 이상의 방향족 카르보사이클릭 고리이며, 방향족 카르보사이클릭 고리에 연결되거나 또는 융합된 1 내지 5개의 선택적인 고리를 가질 수 있다. 추가의 고리는 방향족, 지방족, 또는 이들의 조합일 수 있다. 아릴 기는 보통 5 내지 20개

의 탄소 원자를 갖는다.

[0021] 용어 "알크아릴"은 하나 이상의 알킬 기로 치환된 아릴 기를 지칭한다. 알크아릴 기는 6 내지 40개의 탄소 원자를 함유한다. 알크아릴 기는 종종, 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기와 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 함유한다.

[0022] 용어 "아르알킬"은 하나 이상의 아릴 기로 치환된 알킬 기를 지칭한다. 아르알킬 기는 6 내지 40개의 탄소 원자를 함유한다. 아르알킬 기는 종종, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기와 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기를 함유한다.

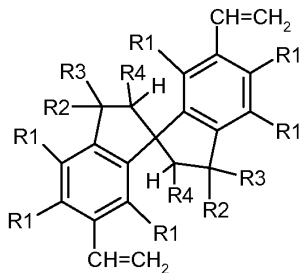
[0023] 용어 "카르보사이클릭 기"는 지방족 또는 방향족 탄소 고리 구조를 지칭한다. 카르보사이클릭 기는 포화되거나, 부분적으로 불포화되거나, 또는 불포화될 수 있다. 카르보사이클릭 기는 종종 5 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다.

[0024] 용어 "실릴옥시"는, 화학식 $-Si(R_5)_3$ (상기 식에서, 각각의 R_5 는 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기임)의 1가 기를 지칭한다.

[0025] 용어 "중합체"는 하나의 단량체로부터 제조되는 중합체 재료, 예를 들어, 단일중합체, 또는 2종 이상의 단량체로부터 제조되는 중합체 재료, 예를 들어, 공중합체, 삼원공중합체 등을 지칭한다. 마찬가지로, 용어 "중합하다"는 단일중합체, 공중합체 또는 삼원공중합체 동일 수 있는 중합체 재료의 제조 방법을 지칭한다.

[0026] 제1 태양에서, 중합성 조성물이 제공된다. 중합성 조성물은 a) 단량체 혼합물 및 b) 자유 라디칼 개시제를 함유한다. 단량체 혼합물은, i) 하기 화학식 I의 가교결합제인 제1 단량체:

[0027] [화학식 I]



[0028]

[0029] 및 ii) 스티렌, 하나 이상의 알킬 기로 치환된 스티렌, 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 이들의 조합인 제2 단량체를 포함한다. 화학식 I에서, 각각의 R_1 는 독립적으로 수소, 할로, 알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 아르알킬이다. 각각의 R_2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 하이드록실, 또는 실릴옥시이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R_3 과 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R_3 과 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, 또는 R_3 및 R_2 와 R_3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성한다. 각각의 R_3 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 하이드록실, 또는 실릴옥시이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R_2 와 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R_2 와 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, R_2 및 R_2 와 R_3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성하거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R_4 와 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성한다. 각각의 R_4 는 독립적으로 수소이거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R_3 과 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성한다. 단량체 혼합물 중 화학식 I의 가교결합제의 양은 제2 단량체의 몰을 기준으로 25 몰% 이하이다.

[0030] 화학식 I의 가교결합제에서, 각각의 R_1 는 독립적으로 수소, 할로, 알킬, 아릴, 알크아릴 또는 아르알킬이다. 적합한 할로 기에는, 클로로 및 브로모가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 적합한 알킬 기는 종종 20개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 예를 들어, 알킬 기는 1 내지 10개의 탄소 원자, 3 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 3 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 적합한 아릴 기는 종종 12개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 또는 6개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 다수의 실시 형태에서, 아릴 기는 페닐이다. 적합한 알크아릴 및 아르알킬 기는 종종, 12개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 또는 6개 이하의 탄소 원자를 갖는 아릴 기와 10개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기

를 갖는다. 예시적인 알코아릴 기는 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 기로 치환된 페닐이다. 아르알킬 기의 예는 페닐로 치환된, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다.

[0031]

화학식 I의 가교결합체에서, 각각의 R2는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알코아릴, 아르알킬, 하이드록실, 또는 실릴옥시이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, 또는 R3 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성한다. 적합한 알킬 및 알콕시 기는 종종 20개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 예를 들어, 알킬 및 알콕시 기는 1 내지 10개의 탄소 원자, 3 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 3 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 적합한 아릴 기는 종종 12개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 또는 6개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 다수의 실시 형태에서, 아릴 기는 페닐이다. 적합한 알코아릴 및 아르알킬 기는 종종, 12개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 또는 6개 이하의 탄소 원자를 갖는 아릴 기와 10개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 갖는다. 알코아릴 기의 예는 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 기로 치환된 페닐이다. 아르알킬 기의 예는 페닐로 치환된, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다. 적합한 실릴옥시 기는 화학식 -Si(R5)3 (상기 식에서, 각각의 R5는 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기임)의 것이다. R5 기의 예에는, 페닐, 및 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. R2와 R3의 조합에 의해 형성되는 적합한 환형 알킬 기는 10개 이하의 탄소 원자, 8개 이하의 탄소 원자, 또는 6개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있다. 다수의 실시 형태에서, 환형 알킬 기는 3 내지 8개의 탄소 원자 또는 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 환형 알킬 기는 선택적으로 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합될 수 있다. 각각의 카르보사이클릭 고리는 전형적으로 10개 이하의 탄소 원자, 8개 이하의 탄소 원자, 또는 6개 이하의 탄소 원자를 가지며, 방향족이거나 (즉, 불포화되거나), 부분적으로 불포화되거나, 또는 포화될 수 있다. 융합된 카르보사이클릭 고리는 종종 벤젠 고리이다. 하나 이상의 융합된 카르보사이클릭 고리를 갖는 환형 알킬의 예는 플루오레닐 (즉, 플루오렌의 1가 라디칼)이다.

[0032]

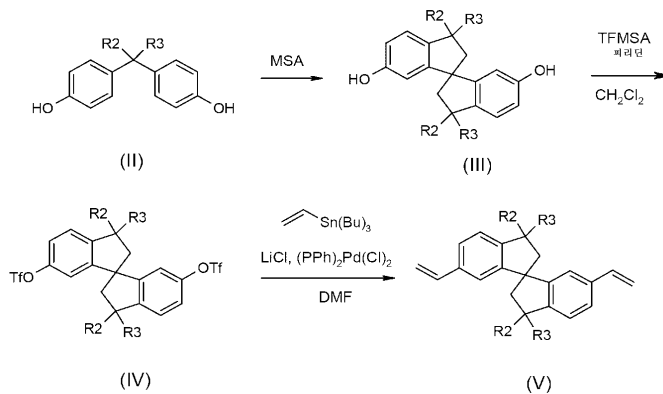
화학식 I의 가교결합체에서, 각각의 R3은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알코아릴, 아르알킬, 하이드록실, 또는 실릴옥시이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, R2 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성하거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R4와 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성한다. 적합한 알킬 및 알콕시 기는 종종 20개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 예를 들어, 알킬 및 알콕시 기는 1 내지 10개의 탄소 원자, 3 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 3 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 적합한 아릴 기는 종종 12개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 또는 6개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 다수의 실시 형태에서, 아릴 기는 페닐이다. 적합한 알코아릴 및 아르알킬 기는 종종, 12개 이하의 탄소 원자, 10개 이하의 탄소 원자, 또는 6개 이하의 탄소 원자를 갖는 아릴 기와 10개 이하의 탄소 원자, 6개 이하의 탄소 원자, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 갖는다. 알코아릴 기의 예는 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 기로 치환된 페닐이다. 아르알킬 기의 예는 페닐로 치환된, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다. 적합한 실릴옥시 기는 화학식 -Si(R5)3 (상기 식에서, 각각의 R5는 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기임)의 것이다. R5 기의 예에는, 페닐, 및 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. R2와 R3의 조합에 의해 형성되는 적합한 환형 알킬 기는 10개 이하의 탄소 원자, 8개 이하의 탄소 원자, 또는 6개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있다. 다수의 실시 형태에서, 환형 알킬 기는 3 내지 8개의 탄소 원자 또는 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 환형 알킬 기는 선택적으로 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합될 수 있다. 각각의 카르보사이클릭 고리는 전형적으로 10개 이하의 탄소 원자, 8개 이하의 탄소 원자, 또는 6개 이하의 탄소 원자를 가지며, 방향족이거나 (즉, 불포화되거나), 부분적으로 불포화되거나, 또는 포화될 수 있다. 융합된 카르보사이클릭 고리는 종종 벤젠 고리이다. 하나 이상의 융합된 카르보사이클릭 고리를 갖는 환형 알킬의 예는 플루오레닐 (즉, 플루오렌의 1가 라디칼)이다.

[0033] 화학식 I의 가교결합체에서, 각각의 R4는 독립적으로 수소이거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성한다.

[0034] 화학식 I의 가교결합체의 일부 더욱 구체적인 실시 형태에서, R1은 수소 또는 할로이오, R2는 1 내지 10개의 탄소 원자 (예를 들어, 1 내지 6개의 탄소 원자, 1 내지 4개의 탄소 원자, 1 내지 3개의 탄소 원자, 또는 1개의 탄소 원자)를 갖는 알킬이고, R3은 1 내지 10개의 탄소 원자 (예를 들어, 1 내지 6개의 탄소 원자, 1 내지 4개의 탄소 원자, 1 내지 3개의 탄소 원자, 또는 1개의 탄소 원자)를 갖는 알킬이고, R4는 수소이다. 화학식 I의 가교결합체의 더욱 더 구체적인 실시 형태에서, R1은 수소이고, R2는 메틸이고, R3은 메틸이고, R4는 수소이며; 이러한 단량체는 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비스인단-6,6'-다이비닐이다.

[0035] 화학식 I의 가교결합체는 임의의 공지된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, R1 및 R4가 수소이고 R2 및 R3이 알킬인 단량체가 반응식 A에 나타난 바와 같이 제조될 수 있다.

[0036] **반응식 A**

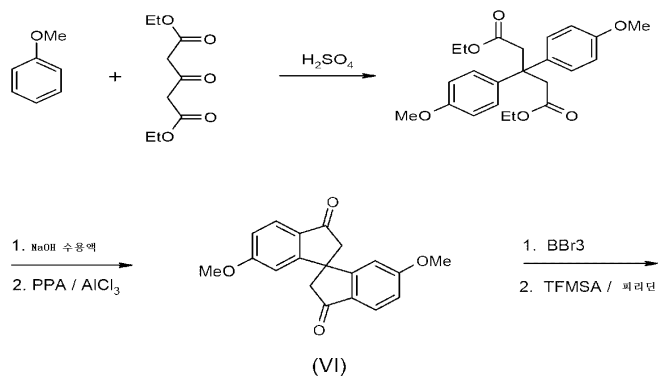


[0037]

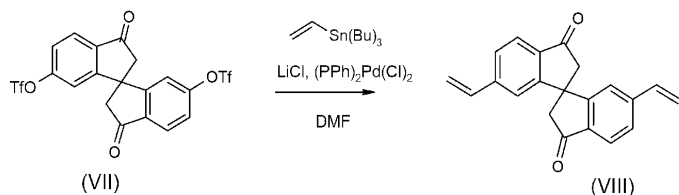
[0038] 화학식 II의 비스페놀 화합물을 메탄 설폰산 (MSA)과 반응시켜 화학식 III의 스피로비스인단-6,6'-다이올 화합물을 생성한다. 스피로비스인단-6,6'-다이올을, 피리딘 및 용매, 예를 들어, 메틸렌 클로라이드의 존재 하에, 트라이플루오로메탄 설폰산 무수물 (TFMSA)과 반응시켜 화학식 IV의 스피로비스인단-6,6'-비스트라이플레이트 화합물을 생성할 수 있다. 스피로비스인단-6,6'-비스트라이플레이트 화합물은 그 후에 스틸레(Stille) 커플링 반응을 거쳐 화학식 V의 스피로비스인단-6,6'-다이비닐 화합물을 생성할 수 있다. 즉, 화학식 IV의 화합물을 비닐트라이부틸 주석과 반응시켜 중합성기를 도입할 수 있다. 이러한 합성 접근법에 대한 상세 사항은 화학식 II의 화합물로서의 비스페놀 A로부터 출발하는 단량체 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비스인단-6,6'-다이비닐의 제조에 대한 실시예 섹션에 추가로 기재되어 있다.

[0039] R2 및 R3이, R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐기를 형성하는 화학식 I의 가교결합체가 반응식 B에 나타난 바와 같이 제조될 수 있다.

[0040] **반응식 B**



[0042]



[0043]

[0044]

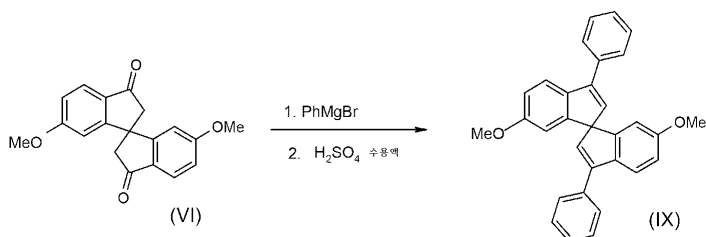
다이온 (화합물 (VI))의 형성과 관련된 화학은 문헌[Org. Lett., 10, 2641-2643 (2008)]에 기재되어 있다. 더욱 구체적으로, 다이에틸-1,3-아세톤다이카르복실레이트 및 메톡시벤젠을 황산의 존재 하에 반응시킨다. 이러한 반응 후에는 가수분해가 이어지고, 그 후에 폴리인산 (PPA)에 의해 매개되는 프리델-크라프츠(Friedel-Crafts) 아실화가 이어진다. 이어서, 다이온 (화합물 (VI))을 BBr₃과 반응시켜 메톡시 기를 하이드록실 기로 변환한다. 이어서 하이드록실 기를, 피리딘 및 용매, 예를 들어, 메틸렌 클로라이드의 존재 하에, 트라이플루오로메탄 설폰산 무수물 (TFMSA)과 반응시켜 화합물 (VII)의 트라이플레이트 기를 생성한다. 트라이플레이트 기를 비닐트라이부틸 주석과 반응시켜 화합물 (VIII)에 중합성 기를 도입할 수 있다.

[0045]

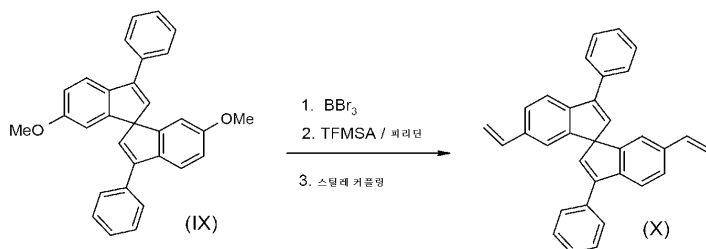
반응식 B로부터의 다이온 (화합물 (VI))은, 그리냐르(Grignard) 반응을 사용하여 화학식 I의 다양한 다른 가교 결합제를 제조하기 위해 전구체로서 사용될 수 있다. 그리냐르 시약의 적절한 선택에 의해, 이러한 방법은, R₂ 또는 R₃이 알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 아르알킬인 화학식 I의 화합물의 제조에 사용될 수 있다. 그리냐르 시약으로서 페닐 마그네슘 브로마이드를 사용하는 이러한 유형의 반응이 반응식 C에 예시된다.

[0046]

반응식 C



[0047]



[0048]

[0049]

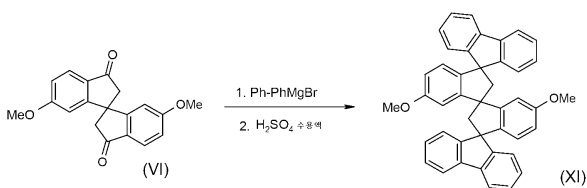
황산 수용액으로 처리 후에, 탈수된 비스인단 (화합물 (IX))이 형성된다. 화합물 (IX)의 메톡시 기를, 반응식 B에서와 같이 비닐 기로 변환하여, 화합물 (X)을 형성할 수 있다.

[0050]

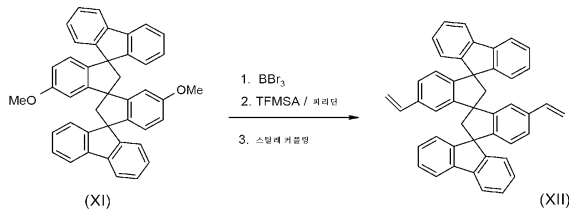
더욱 복잡한 그리냐르 시약, 예를 들어, 바이페닐 마그네슘 브로마이드가 또한 사용될 수 있다. 이러한 반응은, 스피로플루오렌 기를 도입하여 화합물 (XI)을 제조하는, 반응식 D에 나타나 있다. 화합물 (XI)은 반응식 B 및 반응식 C에 대해 기재된 것과 동일한 3가지 반응을 사용하여 다이비닐 화합물 (XII)로 변환될 수 있다.

[0051]

반응식 D



[0052]



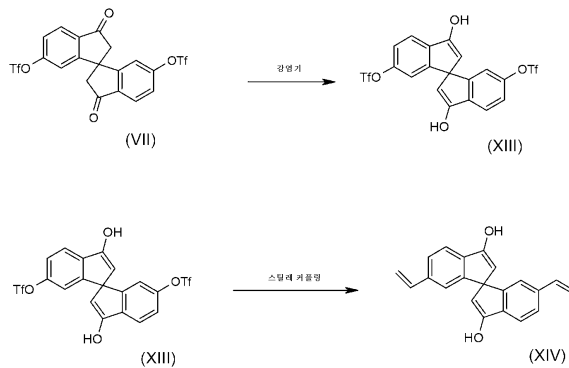
[0053]

[0054]

반응식 B로부터의 화합물 (VII)을 사용하여, R2 또는 R3이 하이드록실 기인 화학식 I의 화합물을 제조할 수 있다. 이는 반응식 E에 나타나 있다. 강염기를 화합물 (VII)과 반응시켜 화합물 (XIII)을 형성할 수 있다. 반응식 A에 기재된 바와 같은 스티렌 커플링 반응을 사용하여, 화합물 (XIII)의 트라이플레이트 기를 비닐기로 변화시켜 화합물 (XIV)을 제조할 수 있다.

[0055]

반응식 E



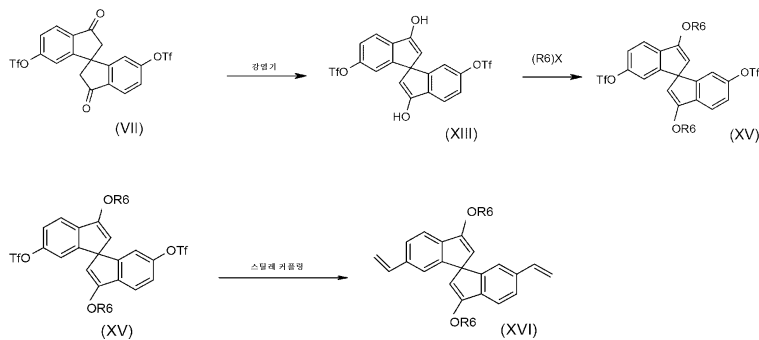
[0056]

[0057]

R2 또는 R3이 알콕시 또는 실릴옥시인 경우에, 반응식 E에서와 같이 강염기를 사용하여 화합물 (VII)을 화합물 (XIII)로 변환할 수 있다. 이어서, 반응식 F에 나타난 바와 같이, 화합물 (XIII)을 화합물 (R6)X와 반응시킬 수 있으며, 상기 식에서, X는 할로이고 R6은 알킬, 또는 화학식 $-Si(R5)_3$ 의 실릴이고, R5는 알킬 또는 아릴이다. 생성물은 2개의 -OR6 기를 갖는 화합물 (XV)이다. 이러한 화합물은, 반응식 A에 대해 기재된 바와 같은 스티렌 커플링 반응을 사용하여 다이비닐 화합물 (XVI)로 변환할 수 있다.

[0058]

반응식 F



[0059]

[0060]

[0061]

중합성 조성물은 제2 단량체의 총 몰을 기준으로 25 몰% 이하의 화학식 I의 가교결합체를 함유한다 (즉, 화학식 I의 가교결합체의 몰%는 [화학식 I의 가교결합체의 몰 ÷ 제2 단량체의 몰] × 100임). 25 몰% 초과 화학식 I의 가교결합체가 사용되는 경우, 생성되는 중합체 재료는 다수의 응용에서 너무 고도로 가교결합될 수 있다. 예를 들어, 생성되는 중합체 재료는 너무 취성일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 단량체 혼합물은 20 몰% 이하, 15 몰% 이하, 10 몰% 이하, 또는 5 몰% 이하의 화학식 I의 가교결합체를 함유한다. 종종, 중합성 조성물은 단량체 혼합물 중 제2 단량체의 몰을 기준으로 1 몰% 이상의 화학식 I의 가교결합체를 함유한다. 1 몰% 미만의 화학식 I의 가교결합체가 사용되는 경우, 생성되는 중합체 재료는 다수의 응용에서 너무 쉽게 변형될 수 있다. 단량체 혼합물은 종종 2 몰% 이상, 5 몰% 이상, 또는 10 몰% 이상의 화학식 I의 가교결합체를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 단량체 혼합물은 1 내지 25 몰% 범위, 1 내지 20 몰% 범위, 1 내지 15 몰% 범위, 1 내지 10 몰%

범위, 2 내지 25 몰% 범위, 2 내지 20 몰% 범위, 2 내지 10 몰% 범위, 5 내지 25 몰% 범위, 5 내지 20 몰% 범위, 5 내지 10 몰% 범위, 10 내지 25 몰% 범위, 또는 10 내지 20 몰% 범위의 양의 화학식 I의 가교결합제를 함유한다.

[0062] 단량체 혼합물 중 단량체의 총 중량의 관점에서 언급할 때, 중합성 조성물은 종종 60 중량% 이하의 화학식 I의 가교결합제를 함유한다. 예를 들어, 중합성 조성물은 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 30 중량% 이하, 또는 20 중량% 이하의 화학식 I의 가교결합제를 함유할 수 있다. 중합성 조성물은 전형적으로 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상의 화학식 I의 가교결합제를 함유한다.

[0063] 화학식 I의 가교결합제에 더하여, 단량체 혼합물은 단일의 에틸렌성 불포화기를 갖는 제2 단량체를 포함한다. 제2 단량체는 보통 스티렌, 하나 이상의 알킬기로 치환된 스티렌, 알킬(메트)아크릴레이트, 또는 이들의 조합이다. 스티렌을 위한 치환체로서 사용될 수 있는 적합한 알킬기는 종종 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 알킬기로 치환된 스티렌의 예에는, 에틸 스티렌 및 tert-부틸 스티렌이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 적합한 알킬(메트)아크릴레이트는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 갖는다. 예시적인 알킬(메트)아크릴레이트에는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, 아이소프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 아이소부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 2-메틸부틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸(메트)아크릴레이트, n-헵틸(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 아이소옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 아이소아밀(메트)아크릴레이트, 노닐(메트)아크릴레이트, 아이소노닐(메트)아크릴레이트, n-데실(메트)아크릴레이트, 아이소데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 아이소트라이데실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 아이소보르닐(메트)아크릴레이트 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 다수의 실시 형태에서, 알킬(메트)아크릴레이트는 알킬 메타크릴레이트이다.

[0064] 중합성 조성물은, 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로, 종종 1 내지 60 중량%의 화학식 I의 가교결합제 및 40 내지 99 중량%의 제2 단량체를 함유한다. 예를 들어, 중합성 조성물은 2 내지 60 중량%의 화학식 I의 가교결합제 및 40 내지 98 중량%의 제2 단량체, 5 내지 60 중량%의 화학식 I의 가교결합제 및 40 내지 95 중량%의 제2 단량체, 5 내지 50 중량%의 화학식 I의 가교결합제 및 50 내지 95 중량%의 제2 단량체, 5 내지 40 중량%의 화학식 I의 가교결합제 및 60 내지 95 중량%의 제2 단량체, 5 내지 30 중량%의 화학식 I의 가교결합제 및 70 내지 95 중량%의 제2 단량체, 또는 5 내지 20 중량%의 화학식 I의 가교결합제 및 80 내지 95 중량%의 제2 단량체를 함유할 수 있다.

[0065] 일부 실시 형태에서, 화학식 I과는 상이한 추가적인 가교결합제가 단량체 혼합물에 첨가될 수 있다. 적합한 추가적인 가교결합제는, 복수의(예를 들어, 2 내지 4개의) 에틸렌성 불포화기를 가지며 단량체 혼합물 중에서 화학식 I의 가교결합제 및 제2 단량체와 혼화성인 것이다. 추가적인 가교결합제는 종종 소수성이라도 선택된다. 적합한 추가적인 가교결합제에는 다이비닐벤젠, 하나 이상의 알킬기로 치환된 다이비닐벤젠, 트라이비닐벤젠, 하나 이상의 알킬기로 치환된 트라이비닐벤젠, 및 2 내지 4개의 메타크릴로일기를 갖는 지방족(메트)아크릴레이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 2개의(메트)아크릴로일기를 갖는 지방족(메트)아크릴레이트의 예에는, 다양한 알킬렌 다이올 다이(메트)아크릴레이트(예를 들어, 1,6-헥산다이올 다이메타크릴레이트) 및 다양한 알킬렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트(예를 들어, 에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 및 트라이프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 및 폴리알킬렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 예를 들어, 코그니스 컴퍼니(Cognis Co.; 독일 소재)로부터 상표명 비소머(BISOMER)™ EP100DMA로 구매가능한 것이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 3개의(메트)아크릴로일기를 갖는 지방족(메트)아크릴레이트의 예에는 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 예를 들어 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.; 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재)로부터 상표명 CD501로 구매가능한 재료가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 4개의(메트)아크릴로일기를 갖는 지방족(메트)아크릴레이트의 예에는, 다이-트라이메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 다수의 실시 형태에서, (메트)아크릴로일기는 메타크릴로일기이다.

[0066] 중합성 조성물 중에 화학식 I의 가교결합제와 함께 추가적인 가교결합제가 사용되는 경우, 가교결합제의 총량은 25 몰% 이하일 수 있지만 화학식 I의 가교결합제의 양은 1 몰% 이상이다. 예를 들어, 중합성 조성물은 1 내지 24 몰%의 화학식 I의 가교결합제 및 1 내지 24 몰%의 추가적인 가교결합제를 함유할 수 있다. 전형적으로, 화

학식 I의 가교결합체는 중합성 조성물 중 가교결합체의 총 몰의 5% 이상이다. 예를 들어, 화학식 I의 가교결합체는 중합성 조성물 중 가교결합체의 총 몰의 10% 이상, 20% 이상, 30% 이상, 40% 이상, 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 또는 95% 이상이다.

[0067] 다양한 단량체에 대하여, 중합성 조성물은 전형적으로 자유 라디칼 중합 반응을 위한 개시제를 포함한다. 임의의 적합한 자유 라디칼 개시제가 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 자유 라디칼 개시제는 실온 초과의 온도에서 활성화될 수 있는 열개시제이다. 다른 실시 형태에서, 자유 라디칼 개시제는 레독스 개시제이다. 적합한 자유 라디칼 개시제는 전형적으로 중합성 조성물에 포함된 단량체들과 혼화성이도록 선택된다. 자유 라디칼 개시제는 전형적으로 0.05 내지 10 중량%의 범위, 0.05 내지 5 중량%의 범위, 0.05 내지 2 중량%의 범위, 0.05 내지 1 중량%의 범위, 0.1 내지 5 중량%의 범위, 0.2 내지 5 중량%의 범위, 0.5 내지 5 중량%의 범위, 0.1 내지 2 중량%의 범위, 또는 0.1 내지 1 중량%의 범위의 양으로 존재한다. 중량%는 중합성 조성물 중 단량체의 총 중량을 기준으로 한다. 개시제의 유형 및 양 둘 모두가 중합 속도에 영향을 줄 수 있다.

[0068] 적합한 열개시제에는 유기 퍼옥사이드 및 아조 화합물이 포함된다. 아조 화합물의 예에는 이.아이. 듀폰 디 네모아 컴퍼니(E.I. du Pont de Nemours Co.; 미국 델라웨어주 월밍턴 소재)로부터 상표명 바조(VAZO)로 구매가능한 것들, 예를 들어, 바조 64 (2,2'-아조비스(아이소부티로니트릴), 종종 AIBN으로 지칭됨) 및 바조 52 (2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴))가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 다른 아조 화합물은, V-601 (다이메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로프리오네이트)), V-65 (2,2'-아조비스(2,4-다이메틸 발레로니트릴)), 및 V-59 (2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴))와 같이 와코 케미칼스 유에스에이, 인크.(Wako Chemicals USA, Inc.; 미국 버지니아주 리치몬드 소재)로부터 구매가능하다. 유기 퍼옥사이드에는 비스(1-옥소아릴)퍼옥사이드, 예를 들어, 벤조일 퍼옥사이드 (BPO), 비스(1-옥소알킬)퍼옥사이드, 예를 들어, 라우로일 퍼옥사이드, 및 다이알킬 퍼옥사이드, 예를 들어, 다이쿠밀 퍼옥사이드 또는 다이-tert-부틸 퍼옥사이드 및 이들의 혼합물을 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 개시제를 활성화시키는 데 필요한 온도는 종종 25°C 내지 160°C, 30°C 내지 160°C, 또는 40°C 내지 160°C의 범위이다.

[0069] 적합한 레독스 개시제에는 아릴셀피네이트 염, 트리아릴셀포늄 염, 또는 산화된 상태의 금속, 퍼옥사이드, 또는 퍼셀페이트와 조합된 N,N-다이알킬아닐린 (예를 들어, N,N-다이메틸아닐린)이 포함된다. 구체적인 아릴셀피네이트 염에는 테트라알킬암모늄 아릴셀피네이트, 예를 들어 테트라부틸암모늄 4-에톡시카르보닐벤젠셀피네이트, 테트라부틸암모늄 4-트라이플루오로메틸벤젠셀피네이트, 및 테트라부틸암모늄 3-트라이플루오로메틸벤젠셀피네이트가 포함된다. 구체적인 트리아릴셀포늄 염에는 트라이페닐셀포늄 양이온과 PF₆⁻, AsF₆⁻, 및 SbF₆⁻으로부터 선택되는 음이온을 갖는 것들이 포함된다. 적합한 금속 이온에는, 예를 들어, III족 금속, 전이 금속, 및 란타넘족 금속의 이온이 포함된다. 구체적인 금속 이온에는, Fe(III), Co(III), Ag(I), Ag(II), Cu(II), Ce(III), Al (III), Mo(VI), 및 Zn(II)이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 적합한 퍼옥사이드에는 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드 등이 포함된다. 적합한 퍼셀페이트에는, 예를 들어, 암모늄 퍼셀페이트, 테트라알킬암모늄 퍼셀페이트 (예를 들어, 테트라부틸암모늄 퍼셀페이트) 등이 포함된다.

[0070] 또 다른 태양에서, 가교결합된 중합체 재료의 제조 방법이 제공된다. 이러한 방법은 단량체 혼합물, 자유 라디칼 개시제, 및 선택적인 유기 용매를 포함하는 중합성 조성물을 제조하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 중합성 조성물을 자유 라디칼 중합시키는 단계를 추가로 포함한다. 중합은 벌크 중합 방법, 용액 중합 방법, 현탁 중합 방법, 또는 유화 중합 방법과 같은 임의의 공지된 중합 공정을 사용하여 진행될 수 있다.

[0071] 벌크 중합 방법의 경우, 중합성 조성물에 유기 용매가 거의 또는 전혀 포함되지 않는다. 용액 중합 방법의 경우, 단량체 혼합물 중의 다양한 단량체들이 혼화성 유기 용매에 용해된다. 적합한 유기 용매에는, 에틸 아세테이트, 아밀 아세테이트 (n-펜일 아세테이트), 톨루엔, 사이클로헥산, 사이클로헥산 및 메틸 에틸 케톤이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 임의의 적합한 고형물 퍼센트가 중합성 조성물에서 사용될 수 있다. 고형물 퍼센트가 너무 낮은 경우에는, 중합된 생성물로부터 더 많은 용매를 제거할 필요가 있다. 추가로, 더 낮은 고형물 퍼센트는 중합 속도에 악영향을 줄 수 있다. 다른 한편, 고형물 퍼센트가 너무 높은 경우에는, 중합성 조성물이 허용불가능하게 높은 점도를 가질 수 있다. 고형물 퍼센트는 중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 종종 0.5 내지 50 중량%, 1 내지 40 중량%, 1 내지 30 중량%, 1 내지 20 중량%, 1 내지 15 중량%, 1 내지 10 중량%, 1 내지 6 중량%, 또는 2 내지 6 중량%의 범위이다.

[0072] 중합성 조성물의 고형물 퍼센트 외에도, 중합 속도는 중합 온도, 개시제, 및 개시제의 양을 선택함으로써 제어될 수 있다. 중합 속도는 전형적으로 온도를 증가시킴으로써 그리고 더 많은 양의 개시제를 첨가함으로써 증가

된다.

- [0073] 벌크 중합 방법 또는 용액 중합 방법을 사용하여 제조되는 중합체 재료는 종종 모놀리스(monolith)인데, 이는 임의의 잔류 단량체를 제거하는 세척을 위해 용이하게 파쇄될 수 있다. 세척된 생성물을 건조하여 분말을 형성할 수 있다. 중합체 재료는 또한 고온에서 후경화될 수 있다. 고온 후경화는 반응 혼합물 중의 중합성 기의 변환 정도를 증가시키는 데 도움을 줄 수 있다. 고온 후경화는 중합체 재료의 유리 전이 온도를 증가시킬 수 있거나, 승온에서의 중합체 재료의 내변형성을 증가시킬 수 있거나, 또는 둘 모두일 수 있다. 후경화 온도는 100°C 초과, 130°C 초과, 또는 150°C 초과일 수 있다.
- [0074] 대안적으로, 현탁 중합 방법을 사용하여 가교결합된 중합체 재료를 형성할 수 있다. 이러한 유형의 중합 방법에서는, 단량체 혼합물 및 자유 라디칼 개시제를 포함하는 유기상을 제조한다. 단량체와 혼화성인 선택적인 유기 용매가 또한 유기상의 일부일 수 있다. 유기상은, 물 및 현탁제를 포함하는 수성상 중에 현탁된다. 즉, 중합성 조성물은 유기상 및 개별적인 수성상 둘 모두를 포함한다. 중합성 조성물은 전형적으로 수성상 내에 유기상의 소적(droplet)들이 형성되도록 충분히 교반된다. 중합이 진행됨에 따라, 현탁된 소적들 내에서 중합체 네트워크가 성장하여 중합체 비드가 형성되게 한다.
- [0075] 현탁 중합 방법에서, 유기상 조성물은 벌크 및 용액 중합 방법에 대해 상기한 것과 동일한 성분들을 보통 포함한다. 동일한 몰%의 상기한 가교결합제 단량체가 유기상을 위해 적합하다. 중합성 조성물에서의 사용에 대해 상기한 것과 동일한 양의 자유 라디칼 개시제가 유기상을 위해 적합하다.
- [0076] 상기한 벌크 중합 방법과 마찬가지로, 현탁 중합 방법을 위한 유기상은 종종 유기 용매를 함유하지 않는다. 자유 라디칼 개시제 및 가교결합제는 전형적으로 제2 단량체에 직접 용해된다. 유기 용매가 존재하는 경우, 유기상의 고형물 퍼센트는, 유기상의 총 중량을 기준으로, 종종 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상, 또는 98 중량% 이상이다.
- [0077] 유기상은 수성상 중에 현탁된다. 수성상 대 유기상의 부피비는 전형적으로 1:1 초과이다. 즉, 수성상의 부피가 유기상의 부피를 초과한다. 수성상: 유기상의 부피비는 종종 2:1 이상, 3:1 이상, 4:1 이상, 또는 5:1 이상이다. 유기상 소적의 현탁을 위한 불활성 매질로서의 기능 외에, 수성상은 중합 반응 동안 발생하는 열을 소산시킨다.
- [0078] 현탁 중합 방법을 위한 수성상은 유기상 소적들의 형성을 촉진하도록 현탁제를 포함한다. 현탁제는 수성상과 유기상 사이의 계면장력을 변경시킨다. 추가로, 현탁제는 유기상 소적들의 입체적 안정화를 제공한다. 이러한 입체적 안정화는 중합 공정 동안 응집된(agglomerated) 입자들의 형성을 최소화하거나 방지하는 경향이 있다.
- [0079] 현탁제는 종종 비이온성 계면활성제, 예를 들어, 셀룰로오스 중합체 (예를 들어, 메틸 셀룰로오스, 카르복시 메틸 셀룰로오스, 카르복시메틸 메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오스, 및 하이드록시부틸 메틸 셀룰로오스), 젤라틴, 폴리(비닐 알코올), 부분 가수분해된 폴리(비닐 알코올), (메트)아크릴레이트 중합체 (예를 들어, 폴리(메타크릴산), 소듐 폴리(메타크릴산), 및 에틸렌 말레산 무수물 공중합체이다. 다른 적합한 현탁제에는 폴리(스티렌 설포네이트) (예를 들어, 소듐 폴리(스티렌 설포네이트)), 활석, 하이드록시아파타이트, 황산 바륨, 카올린, 탄산마그네슘, 수산화마그네슘, 인산칼슘, 및 수산화알루미늄이 포함된다.
- [0080] 수성상 중 현탁제의 양은 종종 0.05 중량% 이상, 0.1 중량% 이상, 0.2 중량% 이상, 0.5 중량% 이상이다. 현탁제의 양은 중합체 비드의 크기에 영향을 줄 수 있다 (즉, 더 많은 양의 현탁제의 사용은 종종 더 작은 중합체 비드가 형성되게 한다). 일부 실시 형태에서, 수성상은 0.05 내지 10 중량%의 현탁제를 함유한다. 예를 들어, 수성상은 0.05 내지 5 중량%의 범위, 0.1 내지 10 중량%의 범위, 0.1 내지 5 중량%의 범위, 0.1 내지 3 중량%의 범위, 또는 0.5 내지 5 중량%의 범위의 양의 현탁제를 함유할 수 있다. 중량%는 수성상의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0081] 중합체 비드의 크기는, 대부분, 유기상 소적의 크기에 의해 결정된다. 소적 크기는, 교반 속도, 온도, 현탁제의 선택, 및 현탁제의 양과 같은 변수에 의해 영향을 받을 수 있다. 교반 속도, 현탁제의 유형, 및 현탁제의 양을 종종 변화시켜 생성되는 입자들의 집합(aggregation) 또는 응집을 제어할 수 있다. 일반적으로 집합이 없는 것이 바람직하다. 일부 실시 형태에서, 수성상의 밀도는 유기상과 대체로 동일하도록 선택될 수 있다. 대체로 대등한 이들 밀도는 더욱 구형인 입자뿐만 아니라 더욱 균일한 크기의 입자의 형성을 야기하는 경향이 있다.
- [0082] 현탁 중합 방법을 사용하여 제조되는 입자 (예를 들어, 비드)는 종종 평균 직경이 50 마이크로미터 이상, 200 마이크로미터 이상, 또는 300 마이크로미터 이상이다. 예를 들어, 평균 직경은 종종 50 내지 5000 마이크로미

터의 범위, 100 내지 3000 마이크로미터의 범위, 100 내지 2000 마이크로미터의 범위, 200 내지 2000 마이크로미터의 범위, 500 내지 2000 마이크로미터의 범위, 또는 300 내지 1000 마이크로미터의 범위이다.

[0083] 화학식 I의 가교결합제를 사용하여 제조되는 가교결합된 중합체 재료는 종종, 비견되는 양의 다이비닐벤젠 (즉, 제2 단량체에 대한 동일한 몰 비의 가교결합제)을 사용하여 제조되는 가교결합된 중합체 재료보다 유리 전이 온도가 더 높다. 유리 전이 온도는, 단량체 혼합물에 포함된 가교결합제의 양에 따라, 종종 약 1°C 내지 약 25°C 더 높은 범위이다.

[0084] 추가로, 화학식 I의 가교결합제를 사용하여 제조되는 가교결합된 중합체 재료는 전형적으로, 비견되는 양의 다이비닐벤젠 (즉, 제2 단량체에 대한 동일한 몰 비의 가교결합제)을 사용하여 제조되는 가교결합된 중합체 재료보다 더 열적으로 안정하다. 열중량 분석을 사용하여 분석할 때 유의미한 중량 손실에 대한 개시 온도의 차이는, 단량체 혼합물에 포함된 가교결합제의 양과 관계없이, 종종 약 40°C 내지 약 50°C 더 높은 범위이다.

[0085] 화학식 I의 가교결합제를 사용하여 제조되는 가교결합된 중합체 재료는 종종 소정의 온도 범위 (예를 들어, 중합체 재료의 유리 전이 온도 근처의 온도) 내에서 소정의 힘 하에서, 비견되는 양의 다이비닐벤젠 (즉, 제2 단량체에 대한 동일한 몰 비의 가교결합제)을 사용하여 제조되는 가교결합된 중합체 재료와 비교하여 덜 압축된다. 즉, 화학식 I의 가교결합제를 사용하여 제조되는 가교결합된 중합체 재료는 더 높은 내압축성을 갖는 재료가 유리한 응용에 매우 적합하다.

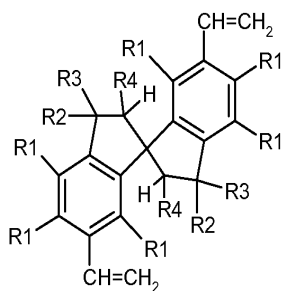
[0086] 한 가지 예시적인 용도에서, 가교결합된 중합체 재료는 크기 배제 수지로서 기능할 수 있다. 크기 배제 수지는 전형적으로 크로마토그래피 컬럼 내에 배치된다. 용액 중의 분자들은, 용액을 크로마토그래피 컬럼에 통과시킴으로써, 그들의 크기 및/또는 분자량에 기초하여 분리될 수 있다. 가교결합된 중합체 재료는 그러한 크로마토그래피 컬럼에서 전형적으로 직면하게 되는 압력을 견뎌낼 수 있으며 다이비닐벤젠 가교결합된 중합체 재료보다 덜 변형 또는 압축될 것이다.

[0087] 다른 예시적인 용도에서, 가교결합된 중합체 재료는 프로판트 입자로서 사용될 수 있다. 가교결합된 중합체 재료는 다양한 지하 지형으로부터의 가스 및 석유의 제거에 있어서 전형적으로 직면하게 되는 온도 및 압력과 상용성이다. 게다가, 가교결합된 중합체 재료는 효과적인 프로판트 입자로서 기능하기에 충분한 내변형성 및 내파열성을 갖는다.

[0088] 중합성 조성물, 중합성 조성물로부터 형성되는 중합체 재료, 또는 중합성 조성물로부터의 중합체 재료의 제조 방법인 다양한 항목이 제공된다.

[0089] 항목 1은 중합성 조성물이다. 중합성 조성물은 a) 단량체 혼합물 및 b) 자유 라디칼 개시제를 함유한다. 단량체 혼합물은, i) 하기 화학식 I의 가교결합제인 제1 단량체:

[0090] [화학식 I]



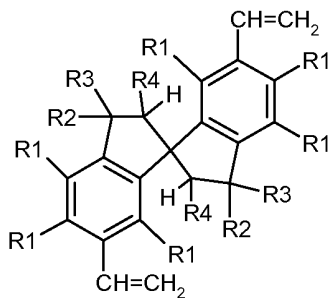
[0091]

[0092] 및 ii) 스티렌, 하나 이상의 알킬 기로 치환된 스티렌, 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 이들의 조합인 제2 단량체를 포함한다. 화학식 I에서, 각각의 R1은 독립적으로 수소, 할로, 알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 아르알킬이다. 각각의 R2는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 하이드록실, 또는 실릴옥시이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, 또는 R3 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성한다. 각각의 R3은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 하이드록실, 또는 실릴옥시이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 환형 알

킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, R2 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성하거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R4와 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성한다. 각각의 R4는 독립적으로 수소이거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성한다. 단량체 혼합물 중 화학식 I의 가교결합체의 양은 제2 단량체의 물을 기준으로 25 몰% 이하이다.

- [0093] 항목 2는, 항목 1에 있어서, 제1 단량체의 각각의 R1은 수소 또는 할로인, 중합성 조성물이다.
- [0094] 항목 3은, 항목 1 또는 항목 2에 있어서, 제1 단량체의 각각의 R2 및 각각의 R3은 알킬인, 중합성 조성물이다.
- [0095] 항목 4는, 항목 1 내지 항목 3 중 어느 하나에 있어서, 제1 단량체의 R4는 수소인, 중합성 조성물이다.
- [0096] 항목 5는, 항목 1 내지 항목 4 중 어느 하나에 있어서, 제1 단량체는 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비스인단-6,6'-다이비닐인, 중합성 조성물이다.
- [0097] 항목 6은, 항목 1 내지 항목 5 중 어느 하나에 있어서, 단량체 혼합물은 1 내지 25 몰%의 화학식 I의 제1 단량체를 포함하는, 중합성 조성물이다.
- [0098] 항목 7은, 항목 1 내지 항목 6 중 어느 하나에 있어서, 중합성 조성물은 (1) 단량체 혼합물 및 자유 라디칼 개시제를 포함하는 유기상, 및 (2) 물 및 현탁제를 포함하는 수성상을 포함하며, 유기상은 수성상 내에 소적으로서 현탁되는, 중합성 조성물이다.
- [0099] 항목 8은, 항목 1 내지 항목 7 중 어느 하나에 있어서, 중합성 조성물은 화학식 I과는 상이한 추가적인 가교결합제를 추가로 포함하는, 중합성 조성물이다.
- [0100] 항목 9는 중합성 조성물의 중합된 생성물을 포함하는 중합체 재료이다. 중합성 조성물은 a) 단량체 혼합물 및 b) 자유 라디칼 개시제를 함유한다. 단량체 혼합물은, i) 하기 화학식 I의 가교결합체인 제1 단량체:

[화학식 I]

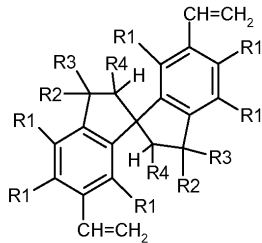


- [0102] .
- [0103] 및 ii) 스티렌, 하나 이상의 알킬 기로 치환된 스티렌, 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 이들의 조합인 제2 단량체를 포함한다. 화학식 I에서, 각각의 R1은 독립적으로 수소, 할로, 알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 아르알킬이다. 각각의 R2는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 하이드록실, 또는 실릴옥시이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, 또는 R3 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성한다. 각각의 R3은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 하이드록실, 또는 실릴옥시이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, R2 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성하거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R4와 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성한다. 각각의 R4는 독립적으로 수소이거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성한다. 단량체 혼합물 중 화학식 I의 가교결합체의 양은 제2 단량체의 물을 기준으로 25 몰% 이하이다.
- [0104] 항목 10은, 항목 9에 있어서, 단량체 혼합물은 1 내지 25 몰%의 화학식 I의 제1 단량체를 포함하는, 중합체이다.
- [0105] 항목 11은, 항목 9 또는 항목 10에 있어서, 중합체는 입자 또는 비드의 형태인, 중합체이다.

[0106] 항목 12는, 항목 9 내지 항목 11 중 어느 하나에 있어서, 중합성 조성물은 화학식 I과는 상이한 가교결합제를 추가로 포함하는, 중합체이다.

[0107] 항목 13은 가교결합된 중합체 재료의 제조 방법이다. 상기 방법은 중합성 조성물을 제조하는 단계를 포함한다. 중합성 조성물은 a) 단량체 혼합물 및 b) 자유 라디칼 개시제를 함유한다. 단량체 혼합물은, i) 하기 화학식 I의 가교결합제인 제1 단량체:

[0108] [화학식 I]



[0109]

[0110] 및 ii) 스티렌, 하나 이상의 알킬 기로 치환된 스티렌, 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 이들의 조합인 제2 단량체를 포함한다. 화학식 I에서, 각각의 R1은 독립적으로 수소, 할로, 알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 아르알킬이다. 각각의 R2는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 하이드록실, 또는 실릴옥시이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, 또는 R3 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성한다. 각각의 R3은 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 하이드록실, 또는 실릴옥시이거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 환형 알킬을 형성하거나, 동일한 탄소 원자에 연결된 R2와 결합하여 하나 이상의 카르보사이클릭 고리에 융합된 환형 알킬을 형성하거나, R2 및 R2와 R3 둘 모두가 연결된 탄소 원자와 결합하여 카르보닐 기를 형성하거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R4와 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성한다. 각각의 R4는 독립적으로 수소이거나, 또는 인접 탄소 원자에 연결된 R3과 결합하여 탄소-탄소 결합을 형성한다. 단량체 혼합물 중 화학식 I의 가교결합제의 양은 제2 단량체의 물을 기준으로 25 몰% 이하이다. 상기 방법은 중합성 조성물을 자유 라디칼 중합시켜 가교결합된 중합체 재료를 형성하는 단계를 추가로 포함한다.

[0111] 항목 14는, 항목 13에 있어서, 중합성 조성물은 (1) 단량체 혼합물 및 자유 라디칼 개시제를 포함하는 유기상, 및 (2) 물 및 현탁제를 포함하는 수성상을 포함하며, 유기상은 수성상 내에 소적으로서 현탁되는, 제조 방법이다.

[0112] 항목 15는, 항목 13 또는 항목 14에 있어서, 상기 방법은 가교결합된 중합체 재료를 가열하여 가교결합도를 증가시키는 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법이다.

[0113] 실시예

[0114]

[표 1]

재료의 용어 해설

화학명	화학 물질 공급처
4,4'-아이소프로필렌 다이페놀 (BPA)	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)
메탄 설펜산 (MSA)	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사
메틸렌 클로라이드 (CH ₂ Cl ₂)	미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 케미칼스(EMD Millipore Chemicals)
메탄올 (MeOH)	영국 풀 도르셋 소재의 비디에이치 머크 리미티드(BDH Merck Ltd.)
피리딘	미국 뉴저지주 깁스타운 소재의 이엠 사이언스(EM Science)
트라이플루오로메탄 설펜산 (TFMSA)	미국 사우스캐롤라이나주 웨스트 컬럼비아 소재의 오크우드 프로덕츠(Oakwood Products)
진한 염산 (HCl)	미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 케미칼스
중탄산나트륨 (NaHCO ₃)	미국 뉴저지주 필립스버그 소재의 제이.티. 베이커(J.T. Baker)
황산나트륨 (Na ₂ SO ₄)	영국 풀 도르셋 소재의 비디에이치 머크 리미티드
N,N-다이메틸 포름아미드 (DMF)	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich),
비닐 트라이부틸주석	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치
염화리튬 (LiCl)	미국 미주리주 세인트루이스 소재의 말린크로트(Mallinckrodt)
비스(트라이페닐포스핀)팔라듐 (II) 할로라이드	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치
다이에틸 에테르 (Et ₂ O)	미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 케미칼스
플루오로화칼륨 (KF)	미국 뉴저지주 필립스버그 소재의 제이.티. 베이커
에틸 아세테이트 (EtOAc)	미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 케미칼스

[0115]

석유 에테르 (PE)	미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 케미칼스
벤조일 퍼옥사이드 (BPO)	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치로부터의 루퍼록스(LUPEROX) 98
스티렌	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사
다이비닐벤젠 (DVB) (80%, 공업용 등급); 공업용 등급은 약 20 중량% 에틸 스티렌을 함유한다. 중합체 재료를 제조하는 데 사용되는 DVB의 물의 계산은 수도를 고려하지 않는다.	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치
폴리비닐 알코올 (PVA) (제품 41240, 86 내지 89% 가수분해됨, 중분자량)	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사

[0116]

[0117]

고해상도 열중량 분석 (TGA)

[0118]

TGA를 사용하여 분석할 샘플을, 미리 용기 무게가 측정된 백금 TGA 샘플 펜 상에 샘플을 로딩함으로써 준비하였

다. 티에이 인스트루먼트(TA Instruments)로부터의 모델 Q5000IR Hi-Res 열중량 분석기 (TGA)를 사용하여 샘플을 분석하였다. 1.0의 고해상도 설정으로 20°C/분의 선형 가열 속도를 적용하였다. 이러한 조건 하에서, 중량 손실이 검출될 때까지 기기를 가열하고, 중량 손실이 작아질 때까지 온도를 안정하게 유지하고, 이어서 가열을 재개한다. 샘플을 질소 분위기 중에서 5°C 내지 800°C 범위의 가열 프로파일(profile)로 처리하였다. 각각의 샘플에 대해 보고된 값은 유의미한 중량 손실의 개시의 미분 중량 신호가 관측되는 온도이다.

[0119] **조절식 시차 주사 열량법(MDSC: Modulated Differential Scanning Calorimetry)**

[0120] 샘플들을 분석 전에 200°C에서 1시간 동안 각각 가열하였다. 각각의 개별 샘플을 칭량하고 티에이 인스트루먼트로부터의 T_{zero} 알루미늄 팬 내에 로딩하여 준비하였다. 티에이 인스트루먼트로부터의 모델 Q2000 (#130, 셀(Cell) RC-02499) 조절식 시차 주사 열량계를 사용하여 샘플을 분석하였다. 각각의 샘플의 분석을 위해 하기 방법을 사용하였다: 1) 30.00°C에서 평형을 이루게 함, 2) 5.00분 동안 등온, 3) 데이터 저장 장치 켜, 4) 60초마다 ± 1.00°C 조절, 5) 샘플링 간격 - 초당 1 지점, 6) 5.00°C/분으로 195.00°C까지 램핑(ramp), 8) 1.00분 동안 등온, 9) 5.00°C/분으로 30.00°C까지 램핑, 9) 5.00분 동안 등온, 10) 5.00°C/분으로 195.00°C까지 램핑. 각각의 샘플에 대해 보고된 값은 제1 가열 사이클로부터의 중간점이다.

[0121] **몰%의 계산**

[0122] 가교결합체의 몰%, 가교결합체의 물을 제2 단량체의 몰로 나누고 이어서 그 몫에 100을 곱하여 계산한다.

[0123] **제조예 1: 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비스인단-6,6'-다이올 (SBI-다이올)의 합성**

[0124] 5.0 L 둥근 바닥 플라스크에서, 1000.69 그램 (4.38 몰)의 4,4'-아이소프로필렌 다이페놀 (BPA)을 용융시켰다. 일단 모든 BPA가 용융되면, 50.51 그램 (0.526 몰)의 메탄 설펜산 (MSA)을 천천히 첨가하였다. 135°C 내지 150°C에서 반응 혼합물의 온도를 유지하면서 질소 분위기 하에서 3시간 동안 반응 혼합물을 교반하였다. 3시간 후에, 여전히 뜨거운 채로, 용융된 반응 혼합물을 2.0 L의 탈이온수에 부었다. 갈색 침전물이 형성되었다.

[0125] 생성된 침전물을 진공 여과에 의해 단리하고, 1.5 L의 탈이온수로 세척하였다. 단리된 고형물을 그 후에 5.0 L의 둥근 바닥 플라스크에 다시 넣고, 1.5 L의 메틸렌 클로라이드(CH₂Cl₂)를 첨가하였다. 고형물을 1시간 동안 환류에서 CH₂Cl₂ 중에서 교반하였다. 이어서, 플라스크를 실온 (20°C 내지 25°C)으로 냉각되게 두었고, 플라스크를 냉장고 (약 0°C)에 하룻밤 넣어 두었다. 이어서 고형물을 진공 여과에 의해 단리하고, 최소량 (약 500 mL)의 차가운 CH₂Cl₂로 세척하였다. 이어서, 고형물을 4.0 L 삼각 플라스크에 넣고 900 mL의 메탄올(MeOH)에 용해시켰다. 이 용액에, 190 mL의 CH₂Cl₂를 첨가하였다. 용액은 투명하게 유지되었다. 용액을 교반하고, 1.1 L의 탈이온수를 나누어 첨가하였다. 백색 침전물이 형성되었고, 혼합물을 냉장고 (약 0°C)에 하룻밤 넣어 두었다. 고형물을 진공 여과에 의해 단리하고, 최소량 (약 300 mL)의 차가운 CH₂Cl₂로 세척하였다. MeOH/CH₂Cl₂/H₂O 침전을 1회 더 반복하였다. 두 번째 침전으로부터의 고형물을 진공 오븐에서 하룻밤 85°C에서 건조하여 214.77 그램 (48%)의 SBI-다이올을 수득하였다. ¹H NMR (500 Mhz, 아세톤-d₆) δ 7.85 (s, 2H), 7.02 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.68 (dd, J = 8.1, 2.4 Hz, 2H), 6.19 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 2.32 (d, J = 13.0 Hz, 2H), 2.19 (d, J = 13.0 Hz, 2H), 1.35 (s, 6H), 1.29 (s, 6H).

[0126] **제조예 2: 피플루오로메탄-1-설펜산 6'-(피플루오로메탄-1-설펜닐옥시)-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비스인단-6-일 에스테르 (SBI-비스트라이플레이트)의 합성**

[0127] 250 mL 둥근 바닥 플라스크에서, 5.0025 g (16.2 밀리몰)의 SBI-다이올 및 4.755 mL (47.1 밀리몰)의 피리딘을 150 mL의 CH₂Cl₂에 용해시켰다. 플라스크를 얼음/물 베스(bath)에 넣었다. 이 용액에, 7.930 mL (58.8 밀리몰)의 트라이플루오로메탄 설펜산 무수물 (TFMSA)을 적가하였다. 첨가가 완료된 후에, 플라스크를 얼음/물 베스로부터 꺼내었다. 반응 혼합물을 질소 분위기 하에서 1시간 동안 실온에서 교반하였다. 10 mL의 염산 수용액 (HCl) (10 중량%)을 첨가하여 반응을 중단시켰다.

[0128] 생성된 혼합물을 CH₂Cl₂와 중탄산나트륨 (NaHCO₃)의 포화 수용액 사이에서 분배시켰다. 유기층을 단리하고, 무수 황산나트륨 (Na₂SO₄)으로 건조하고, 여과하였다. 여과액을 감압 하에 농축하고 고진공 하에 실온에서 3시간 동안 건조하여 임의의 잔류 피리딘을 제거하였다. 생성된 황갈색 고형물 (SBI-비스트라이플레이트)은 중량이 8.51 그램 (92%)이었다. ¹H NMR (500 Mhz, CDCl₃) δ 7.17 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.08 (dd, J = 8.3, 2.3 Hz,

2H), 6.55 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 2.26 (ABq, J = 13.2 Hz, 4H), 1.34 (s, 6H), 1.29 (s, 6H). ¹⁹F NMR (470.5 MHz, CDCl₃) δ -73.0.

[0129] **제조예 3: 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비스인단-6,6'-다이비닐 (SBI-다이비닐)의 합성:**

[0130] 250 mL 둥근 바닥 플라스크에서, 5.0025 그램 (8.74 밀리몰)의 SBI-비스트라이플레이트를 75 mL의 무수 N,N-다이메틸 포름아미드 (DMF)에 용해시켰다. 이 용액에 6.125 mL (21.0 밀리몰)의 비닐 트라이부틸주석 및 22.2225 그램 (52.4 밀리몰)의 염화리튬 (LiCl)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 질소 분위기 하에서 5분 동안 실온에서 교반한 후에, 0.6140 g (875 마이크로몰)의 비스(트라이페닐포스핀)팔라듐 (II) 클로라이드를 첨가하였다. 반응 혼합물을 질소 분위기 하에서 실온에서 하룻밤 교반하였다. 실온에서 24시간 동안 반응시킨 후에, 반응 혼합물을 150 mL의 탈이온수에 부어서 반응을 중단시켰다. 침전물이 형성되었다.

[0131] 수성층 및 침전물을 다이에틸 에테르 (Et₂O) (3 × 200 mL)로 추출하였다. 유기층들을 합하였다. 이어서 유기층을 동일 부피의 플루오르화칼륨 수용액 (KF) (10 그램/100 mL)과 함께 1시간 동안 실온에서 격렬하게 교반하였다. 회색 침전물이 형성되었고 혼합물을 진공 여과하였다. 이어서, 여과액을 다시 분별 깔때기에 넣고 유기층을 분리하였다. 이어서, 유기층을 무수 Na₂SO₄로 건조하고, 여과하였다. 여과액을 감압 하에 농축하여 백색 고형물을 수득하였다. 이 고형물을 실리카 겔 크로마토그래피에 의해 추가로 정제하였다. 이러한 물질을 실리카 겔 컬럼 (8 × 25 cm) 상에 로딩하고, 컬럼을 5% 에틸 아세테이트 (EtOAc)/95% 석유 에테르 (PE) (부피/부피)로 용리시켰다. 순수한 SBI-다이비닐을 함유하는 분획들을 합하고, 감압 하에 농축하고 고진공 하에 실온에서 건조하여 2.3822 g (83%)의 SBI-다이비닐을 백색 고형물로서 수득하였다. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.34 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 2H), 7.17 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.85 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 6.64 (dd, J = 17.6, 10.9 Hz, 2H), 5.62 (dd, J = 17.6, 1.0 Hz, 2H), 5.12 (dd, J = 10.9, 1.0 Hz, 2H), 2.32 (ABq, J = 13.1 Hz, 4H), 1.42 (s, 6H), 1.36 (s, 6H).

[0132] **실시예 1: 스티렌과 DV-SBI의 중합 (49.6: 1 몰 비 또는 2 몰% DV-SBI)**

[0133] 8 mL 바이알에서, 0.791 그램 (7.59 밀리몰)의 스티렌 및 50.1 mg (153 마이크로몰)의 DV-SBI를 0.789 그램의 EtOAc에 용해시켰다. 이 용액에 15.9 밀리그램 (65.6 마이크로몰)의 BPO를 첨가하였다. 따라서, 중합 혼합물은 52 중량% 고형물의 49.6:1 몰 비의 스티렌: DV-SBI의 EtOAc 용액 및 1.9 중량% BPO로 이루어졌다. 중합 혼합물을 질소로 10분 동안 버블링하였다. 이어서, 바이알에 뚜껑을 덮고 90°C 샌드 베스(sand bath)에 넣었다. 이러한 승온에서 18시간 동안 중합 혼합물을 가열하였다.

[0134] 투명한 고형물이 형성되었고, 이것을 진공 여과에 의해 분리하고 EtOAc로 세척하였다. 고형물을 20 mL 바이알에 넣고 10 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 이러한 물질을 EtOAc 중에 30분 동안 정치하였다. 고형물을 다시 진공 여과에 의해 분리하고 EtOAc로 세척하였다. 고형물을 20 mL 바이알에 넣고 10 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 이러한 물질을 EtOAc 중에 하룻밤 정치하였다. 고형물을 다시 진공 여과에 의해 분리하고 EtOAc로 세척하였다. 이어서 고형물을 고진공 하에 100°C에서 하룻밤 건조하였다.

[0135] **실시예 2: 스티렌과 DV-SBI의 중합 (20.0: 1 몰 비 또는 5 몰% DV-SBI)**

[0136] 8 mL 바이알에서, 0.791 그램 (7.59 밀리몰)의 스티렌 및 0.125 그램 (380 마이크로몰)의 DV-SBI를 0.789 그램의 EtOAc에 용해시켰다. 이 용액에 15.7 밀리그램 (64.8 마이크로몰)의 BPO를 첨가하였다. 따라서, 중합 혼합물은 54 중량% 고형물의 20.0:1 몰 비의 스티렌: DV-SBI의 EtOAc 용액 및 1.7 중량% BPO로 이루어졌다. 중합 혼합물을 질소로 10분 동안 버블링하였다. 이어서, 바이알에 뚜껑을 덮고 90°C 샌드 베스에 넣었다. 이러한 승온에서 18시간 동안 중합 혼합물을 가열하였다.

[0137] 투명한 고형물이 형성되었고, 이것을 진공 여과에 의해 분리하고 EtOAc로 세척하였다. 고형물을 20 mL 바이알에 넣고 10 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 이러한 물질을 EtOAc 중에 30분 동안 정치하였다. 고형물을 다시 진공 여과에 의해 분리하고 EtOAc로 세척하였다. 고형물을 20 mL 바이알에 넣고 10 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 이러한 물질을 EtOAc 중에 하룻밤 정치하였다. 고형물을 다시 진공 여과에 의해 분리하고 EtOAc로 세척하였다. 이어서 고형물을 고진공 하에 100°C에서 하룻밤 건조하였다.

[0138] **실시예 3: 스티렌과 DV-SBI의 중합 (10.0: 1 몰 비 또는 10 몰% DV-SBI)**

[0139] 8 mL 바이알에서, 0.791 그램 (7.59 밀리몰)의 스티렌 및 0.250 그램 (761 마이크로몰)의 DV-SBI를 0.789 그램

의 EtOAc에 용해시켰다. 이 용액에 16.0 밀리그램 (66.1 마이크로몰)의 BPO를 첨가하였다. 따라서, 중합 혼합물은 57 중량% 고형물의 10.0:1 몰 비의 스티렌: DV-SBI의 EtOAc 용액 및 1.5 중량% BPO로 이루어졌다. 중합 혼합물을 질소로 10분 동안 버블링하였다. 이어서, 바이알에 뚜껑을 덮고 90°C 샌드 베스에 넣었다. 이러한 승온에서 18시간 동안 중합 혼합물을 가열하였다.

[0140] 투명한 고형물이 형성되었고, 이것을 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고형물을 20 mL 바이알에 넣고 10 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 이러한 물질을 EtOAc 중에 30분 동안 정치하였다. 고형물을 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고형물을 20 mL 바이알에 넣고 10 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 이러한 물질을 EtOAc 중에 하룻밤 정치하였다. 고형물을 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 이어서 고형물을 고진공 하에 100°C에서 하룻밤 건조하였다.

[0141] **실시예 4: 스티렌과 DV-SBI의 현탁 중합 (28.4: 1 몰 비 또는 4 몰% DV-SBI)**

[0142] 100 mL 플라스크에서, 0.1 그램 (413 마이크로몰)의 BPO 및 0.5 그램 (1.52 밀리몰)의 DV-SBI를 4.5 그램 (43.2 밀리몰)의 스티렌에 용해시켰다. 이 용액에 몰 중 1 중량% 폴리(비닐 알코올)의 용액 20 mL을 첨가하였다. 이 플라스크를 80°C 오일 베스에 넣고 2 cm 길이 자석 교반 막대로 교반하였다. 플라스크를 5분 동안 질소로 퍼징하였다. 이어서, 샘플을 8시간 동안 오일 베스 내에서 교반되게 두었다. 이어서 진공 여과에 의해 베스로부터 중합체 비드를 수집하고 물로 행구었다. 비드를 150°C 오븐에서 30분 동안 후경화시켰다.

[0143] **비교예 1: 스티렌과 DVB의 합성 (49.2: 1 몰 비 또는 2 몰% DVB)**

[0144] 8 mL 바이알에서, 2.00 그램 (19.2 밀리몰)의 스티렌 및 50.3 밀리그램 (386 마이크로몰)의 다이비닐벤젠 (DVB)을 2.04 그램의 EtOAc에 용해시켰다. 이 용액에 40.3 밀리그램 (166 마이크로몰)의 BPO를 첨가하였다. 따라서, 중합 혼합물은 50 중량% 고형물의 49.2:1 몰 비의 스티렌: DVB의 EtOAc 용액 및 2.0 중량% BPO로 이루어졌다. 중합 혼합물을 질소로 10분 동안 버블링하였다. 이어서, 바이알에 뚜껑을 덮고 90°C 샌드 베스에 넣었다. 이러한 승온에서 18시간 동안 중합 혼합물을 가열하였다.

[0145] 백색 침전물이 형성되었고, 이것을 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고형물을 20 mL 바이알에 넣고 10 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 이러한 물질을 EtOAc 중에 4일 동안 정치하였다. 고형물을 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고형물을 20 mL 바이알에 넣고 10 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 고형물을 리스트 진탕기(wrist shaker)에서 1시간 동안 진탕하였다. 고형물을 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 이어서 고형물을 고진공 하에 100°C에서 하룻밤 건조하였다.

[0146] **비교예 2: 스티렌과 DVB의 중합 (20.0: 1 몰 비 또는 5 몰% DVB)**

[0147] 8 mL 바이알에서, 2.00 그램 (19.2 밀리몰)의 스티렌 및 125 밀리그램 (962 마이크로몰)의 DVB를 2.04 그램의 EtOAc에 용해시켰다. 이 용액에 40.0 밀리그램 (165 마이크로몰)의 BPO를 첨가하였다. 따라서, 중합 혼합물은 51 중량% 고형물의 20.0:1 몰 비의 스티렌: DVB의 EtOAc 용액 및 1.9 중량% BPO로 이루어졌다. 중합 혼합물을 질소로 10분 동안 버블링하였다. 이어서, 바이알에 뚜껑을 덮고 90°C 샌드 베스에 넣었다. 이러한 승온에서 18시간 동안 중합 혼합물을 가열하였다.

[0148] 백색 침전물이 형성되었고, 이것을 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고형물을 20 mL 바이알에 넣고 10 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 이러한 물질을 EtOAc 중에 4일 동안 정치하였다. 고형물을 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고형물을 20 mL 바이알에 넣고 10 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 고형물을 리스트 진탕기에서 1시간 동안 진탕하였다. 고형물을 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 이어서 고형물을 고진공 하에 100°C에서 하룻밤 건조하였다.

[0149] **비교예 3: 스티렌과 DVB의 중합 (10.0: 1 몰 비 또는 10 몰% DVB)**

[0150] 8 mL 바이알에서, 2.00 그램 (19.2 밀리몰)의 스티렌 및 250 mg (1.92 밀리몰)의 DVB를 2.05 그램의 EtOAc에 용해시켰다. 이 용액에 40.1 밀리그램 (166 마이크로몰)의 BPO를 첨가하였다. 따라서, 중합 혼합물은 52 중량% 고형물의 10.0:1 몰 비의 스티렌: DVB의 EtOAc 용액 및 1.8 중량% BPO로 이루어졌다. 중합 혼합물을 질소로 10분 동안 버블링하였다. 이어서, 바이알에 뚜껑을 덮고 90°C 샌드 베스에 넣었다. 이러한 승온에서 18시간 동안 중합 혼합물을 가열하였다.

[0151] 백색 침전물이 형성되었고, 이것을 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고형물을 20 mL 바이알에 넣고 10 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 이러한 물질을 EtOAc 중에 4일 동안 정치하였다. 고형물을 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고형물을 20 mL 바이알에 넣고 10 mL의 EtOAc를 바이알에 첨

가하였다. 고형물을 리스트 진탕기에서 1시간 동안 진탕하였다. 고형물을 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 이어서 고형물을 고진공 하에 100℃에서 하룻밤 건조하였다.

비교예 4: 스티렌과 DVB의 현탁 중합 (29.9: 1 몰 비 또는 4 몰% DVB)

100 mL 플라스크에서, 0.1 그램 (413 마이크로몰)의 BPO 및 0.2 그램 (1.54 밀리몰)의 DVB를 4.8 그램 (46.1 밀리몰)의 스티렌에 용해시켰다. 이 용액에 물 중 1 중량%의 폴리비닐 알코올 (PVA)의 용액 20 mL을 첨가하였다. 이 플라스크를 80℃ 오일 베스에 넣고 2 cm 길이 자석 교반 막대로 교반하였다. 플라스크를 5분 동안 질소로 퍼징하였다. 이어서, 샘플을 18시간 동안 오일 베스 내에서 교반되게 두었다. 이어서 진공 여과에 의해 베스로부터 중합체 비드를 수집하고 물로 헹구었다. 비드를 150℃ 오븐에서 30분 동안 후경화시켰다.

비교예 5: 스티렌과 DVB의 현탁 중합 (8.9: 1 몰 비 또는 10 몰% DVB)

50 mL 플라스크에서, 0.09 그램 (372 마이크로몰)의 BPO 및 0.45 그램 (3.46 밀리몰)의 DVB를 4.05 그램 (38.9 밀리몰)의 스티렌에 용해시켰다. 이 용액에 물 중 1 중량%의 PVA의 용액 20 mL을 첨가하였다. 이 플라스크를 80℃ 오일 베스에 넣고 2 cm 길이 자석 교반 막대로 교반하였다. 플라스크를 5분 동안 질소로 퍼징하였다. 이어서, 샘플을 17시간 동안 오일 베스 내에서 교반되게 두었다. 이어서 진공 여과에 의해 베스로부터 중합체 비드를 수집하고 물로 헹구었다. 비드를 140℃ 오븐에서 90분 동안 후경화시켰다.

TGA 및 MDSC를 사용한 중합체 재료의 특성화 (실시에 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 3)

실시에 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 3을 조절식 시차 주사 열량법 (MDSC)에 의해 분석하여 유리 전이 온도 (T_g)를 결정하였다. 이러한 동일한 6개의 샘플을 또한 열중량 분석 (TGA)에 의해 분석하여 열안정성의 차이가 있는지 없는지를 결정하였다.

이들 결과의 개요를 표 2에서 볼 수 있다. 이러한 데이터로부터 2가지 경향이 명확하다. DVB 대신에 DV-SBI 가교결합제를 사용하는 것은 더 높은 T_g 및 향상된 열안정성을 갖는 재료를 생성한다. 심지어 2 몰%에서도, DV-SBI는 5℃의 T_g 의 현저한 증가 및 열안정성의 상당한 증가 (개시 온도가 45℃ 더 높음)를 제공하였다. DV-SBI의 양이 증가함에 따라, DVB 가교결합된 중합체 재료와 DV-SBI 가교결합된 중합체 재료 사이의 T_g 의 차이는 더욱 더 커진다 (5 몰%에서 7℃ 및 10 몰%에서 18℃). DV-SBI 가교결합된 재료에 대한 유의미한 중량 손실의 개시 온도의 차이는, 가교결합제 사용량과 관계없이, DVB 가교결합된 재료보다 대략 40℃ 더 높았다.

[표 2]

중합체 재료의 TGA 및 MDSC 특성화

샘플	가교결합제	T_g (°C)	개시 온도 (°C)
비교예 1	2 몰% DVB	102	245
비교예 2	5 몰% DVB	113	255
비교예 3	10 몰% DVB	129	263
실시에 1	2 몰% DV-SBI	107	290
실시에 2	5 몰% DV-SBI	120	296
실시에 3	10 몰% DV-SBI	147	306

압축 시험을 사용한 중합체 비드의 특성화 (실시에 4 및 비교예 4와 비교예 5)

압축판을 구비하고 힘 제어 모드로 작동하는 Q800 DMA (미국 테라웨어주 뉴캐슬 소재의 티에이 인스트루먼트)에서 중합체 재료의 압축 시험을 행하였다. 직경이 0.83 mm 내지 0.95 mm인 단일 비드를 압축판들 사이에 배치하였다. 온도가 25℃에서 평형을 이루게 하였다. 비드 직경의 측정에 13.53 N/mm²를 곱하여 계산된 수준까지 4 N/min로 힘을 램핑시켰다. 일정한 하중을 유지하면서, 이어서, 온도를 3℃/min의 속도로 250℃까지 램핑시켰다. 판 이격 거리를 비드의 원래 직경으로 나눔으로써, 각각의 온도에서의 비드의 내압축성을 계산하였다 [(높이 ÷ 초기 높이) × 100]. 실시예 4, 비교예 4, 및 비교예 5의 분석 결과가 도 1에 나타나 있다. 내압축성을 온도의 함수로서 도시하였다.

DV-SBI를 사용하여 가교결합된 실시예 4는 비교예 4 및 비교예 5 둘 모두와 비교하여 더 높은 온도에서 압축되었다. 이들 비교예 둘 모두는 DVB를 사용하여 가교결합된 것이었다. 실시예 4의 더 높은 압축 온도는 비교예 둘보다 더 높은 유리 전이 온도를 갖는 중합체 재료를 나타낸다. 비교예 4 및 실시예 4는 비견되는 양의 가교

결합제를 사용하여 제조하였다. 이들 샘플 둘 모두에 대한 고무질 상태는 거의 동일한 압축 퍼센트를 (그러나 상이한 온도에서) 가졌고, 이는 둘 모두의 샘플이 거의 동일한 가교결합 밀도를 가졌음을 나타낸다.

[0164]

도 1의 각각의 샘플에 대해, 내압축성이 상당한 변화를 나타내는 온도로서 유리 전이 온도를 결정할 수 있다. 비교예 5의 가교결합 밀도가 상당히 더 큼에도 불구하고, 실시예 4에 대한 유리 전이 온도는 비교예 5에 대한 유리 전이 온도에 비견되었다. 비교예 5의 더 큰 가교결합 밀도는 더 낮은 압축 퍼센트에서 나타나는 고무질 평탄역(rubbery plateau)에 부합된다. 비교예 5는 고무질 평탄 영역에서 비교예 4 또는 실시예 4보다 더 강성이다.

[0165]

달리 말하면, 화학식 I의 가교결합제를 사용하여 제조되는 실시예 4에 비견되는 유리 전이 온도를 얻기 위해서는, 비교예 5에서와 같이 약 2.5배만큼 많은 DVB가 필요하다. 그러나, 더 높은 수준의 가교결합제를 사용하는 것은 상당히 더 강성인 중합체 재료가 형성되게 하는 경향이 있다. 압축 시험에서, 비교예 5의 더 높은 가교결합 밀도는 중합체 비드가 약 60% 압축에서 파괴되게 한 반면, 실시예 4는 약 75% 압축까지 파괴되지 않았다. 파괴 없이 압축되는 능력의 증가는, 재료가 파괴 없이 정합(conform)될 필요가 있는 응용에서 바람직할 수 있다.

도면

도면1

