



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월27일
(11) 등록번호 10-0778770
(24) 등록일자 2007년11월16일

(51) Int. Cl.

C08F 4/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7003445
(22) 출원일자 2003년03월07일
심사청구일자 2006년09월15일
번역문제출일자 2003년03월07일
(65) 공개번호 10-2003-0029952
공개일자 2003년04월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/010782
국제출원일자 2001년09월18일
(87) 국제공개번호 WO 2002/24762
국제공개일자 2002년03월28일
(30) 우선권주장
00810880.5 2000년09월25일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌
WO 2000/34345 A
WO 1999/47575 A
EP 844256 A

전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자

시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드
스위스연방 4057 바슬 클리벵스트라세 141

(72) 발명자

분더리히비프케
이탈리아아이-40134볼로나, 28, 비아발도솔라
파엔트너루돌프
독일64668림바흐색가세3

(74) 대리인

백덕열, 이태희

심사관 : 좌승관

(54) 제어 자유 라디칼 중합반응을 향상시키기 위한 조성물 및방법

(57) 요약

본 발명은 메르캅탄, 티오에테르 및 디설피드로 구성된 군으로부터 선택된 연쇄이동제(chain transfer agent)를 중합성 혼합물에 부가함으로써 니트록실 및 니트록실에테르의 존재하에서 제어 라디칼 중합반응을 향상시키기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 니트록실 또는 니트록실에테르의 존재하에서 제어 라디칼 중합반응의 비율과 수율을 향상시키기 위한 메르캅탄, 티오에테르 및 디설피드의 용도에도 관한 것이다.

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 콜롬비아, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에쿠아도르, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 필리핀, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

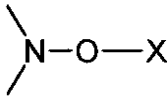
EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터키

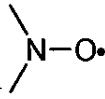
OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 적도 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

특허청구의 범위

청구항 1

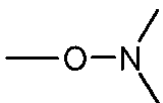
a) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머, 및

b1) 구조 요소  (식중, X는 하나 이상의 탄소원자를 갖는 기이며 또 X로부터 유도된 자유 라디칼 X•는 에틸렌성 불포화 단량체의 중합을 개시시킬 수 있음)를 갖는 하나 이상의 니트록실에테르; 또는

b2) 하나 이상의 자유 니트록실 라디칼  및 하나의 자유 라디칼 개시제 및
c) 메르캅탄, 티오에테르 및 디설피드로 구성된 군으로부터 선택되며, 안정한 자유 니트록실 라디칼이 존재하면 디설피드가 아닌 연쇄이동제;
를 포함하는 중합성 조성물.

청구항 2

a) 니트록실 라디칼 또는 니트록실에테르의 존재하에 라디칼 중합에 의해 제조된 올리고머 또는 중합체이며, 올리고머/중합체 주쇄에 하기 구조

의 니트록실기를 부착한 마크로개시제;

b) 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머 및
c) 메르캅탄, 티오에테르 및 디설피드로 구성된 군으로부터 선택된 연쇄이동제를 포함하는 중합성 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

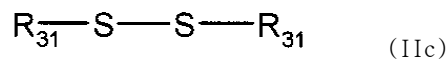
청구항 7

삭제

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 c)는 하기 화학식(IIa), (IIb) 또는 (IIc)의 화합물인 조성물:





식중에서,

R_{30} 은 C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{18} 알케닐, C_3-C_{18} 알키닐, (C_1-C_{18}) 알킬- $O-(C_1-C_{18})$ 알킬렌-, $HO-(C_1-C_{18})$ 알킬렌-, (C_1-C_{18}) 알킬) $_2N-(C_1-C_{18})$ 알킬렌-, (C_1-C_{18}) 알킬- $O-C(O)-(C_1-C_{18})$ 알킬렌-, 페닐, 페닐(C_1-C_3 알킬), 페닐- $C(O)-$ 또는 (C_1-C_{18}) 알킬) $_2N-C(S)-$ 이고; 또

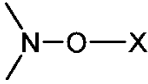
R_{31} 은 C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{18} 알케닐, C_3-C_{18} 알키닐, (C_1-C_{18}) 알킬- $O-(C_1-C_{18})$ 알킬렌- 또는 $HO-(C_1-C_{18})$ 알킬렌-임.

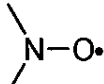
청구항 9

삭제

청구항 10

b1) $O-X$ 결합을 절단시킬 수 있는 반응조건하에서 2개의 자유 라디칼을 형성할 수 있고 라디칼 $\cdot X$ 는 중합반응

을 개시시킬 수 있는, 구조 요소  를 갖는 하나 이상의 니트록실에테르; 또는

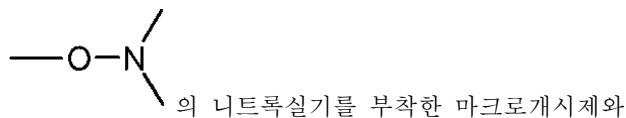
b2) 하나 이상의 자유 니트록실 라디칼  및 하나의 자유 라디칼 개시제 및

c) 메르캡탄, 티오에테르 및 디설피드로 구성된 군으로부터 선택되며 안정한 자유 니트록실 라디칼이 존재하면 디설피드가 아닌 연쇄이동제의 존재하에서 단량체 또는 단량체/올리고머를 (공)중합시키는 것을 포함하는,

하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머를 자유 라디칼 중합반응시키는 것에 의해 올리고머, 공올리고머, 중합체 또는 공중합체(블록, 불규칙 또는 그래프트)를 제조하는 방법.

청구항 11

a) 니트록실 라디칼 또는 니트록실에테르의 존재하에서 라디칼 중합반응에 의해 제조된 올리고머 또는 중합체이며 올리고머/중합체 주쇄에 하기 구조



b) 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머를,

c) 메르캡탄, 티오에테르 및 디설피드로 구성된 군으로부터 선택되는 연쇄이동제 존재하에, O -중합체 결합을 절단시켜 2개의 자유 라디칼을 형성할 수 있는 반응조건하에서 (공)중합시키는 것을 포함하며, 상기 중합체 라디칼(마크로개시제)은 중합반응을 개시시킬 수 있는 자유 라디칼 중합반응에 의해 블록 (공)중합체를 제조하는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

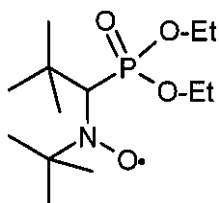
명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 메르캅탄, 티오에테르 및 디설피드로 구성된 군으로부터 선택된 연쇄이동제(chain transfer agent)를 중합성 혼합물에 부가함으로써 니트록실 및 니트록실에테르의 존재하에서 제어 라디칼 중합반응을 향상시키기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 1986년 4월 8일 솔로몬 등에 허여된 미국특허 4 581 429호는 블록 공중합체 및 그래프트 공중합체를 비롯한 단쇄 또는 올리고머 동중중합체 및 공중합체를 생성하도록 중합체 사슬의 성장을 제어하는 자유 라디칼 중합반응 방법을 개시하고 있다. 이러한 유형의 중합반응을 흔히 "리빙 중합반응"이라 칭한다. 이 방법은 화학식(부분적) $R'R''N-O-X$ (식중, X는 불포화 단량체를 중합시킬 수 있는 자유 라디칼 종임)의 개시제를 이용한다. 이러한 반응의 전환율은 전형적으로 낮다. 특별히 언급한 라디칼 $R'R''N-O\cdot$ 기는 1,1,3,3-테트라에틸이소인돌린, 1,1,3,3-테트라프로필이소인돌린, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 2,2,5,5-테트라메틸피롤리딘 또는 디-삼차부틸아민으로부터 유도된다.
- <3> 1994년 6월 21일 조지 등에 허여된 미국특허 5 322 912호는 자유 라디칼 개시제, 중합성 단량체 화합물 및 동중중합체 및 블록 공중합체 합성을 위한 기본 구조 $R'R''N-O\cdot$ 의 안정한 자유 라디칼제를 사용한 중합반응을 개시하고 있다.
- <4> 조지 등에 허여된 유럽 특허 0 759 039호는 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시 자유 라디칼을 안정한 자유 라디칼제 $R'R''N-O\cdot$ 로서 사용하는 아크릴레이트의 향상된 중합을 개시하고 있다.
- <5> 그러나, 상기 제시된 화합물들은 모든 요건을 충족하고 있지는 않다. 특히 아크릴레이트의 중합은 충분히 빨리 진행되지 않고 및/또는 단량체의 중합체 전환율도 원하는 것 만큼 높지 않다.
- <6> 이러한 이유로 낮은 다분산성 및 블록 공중합체 형성능과 같은 제어 중합반응의 이점을 유지하면서도 전환율을 향상시키기 위한 수많은 노력이 지난 세월동안 시도되어져 왔다. 니트록실 라디칼 또는 니트록실 에테르의 화학 구조를 조절함으로써 많은 향상을 이루어왔다.
- <7> 예컨대 WO 98/13392호는 대칭적 치환 패턴을 가지며 NO 가스로부터 또는 니트로소 화합물로부터 유도된 열린사슬 알콕시아민 화합물을 개시하고 있다.
- <8> WO 96/24620호는 예컨대



- <9> 와 같은 특정의 안정한 자유 라디칼제를 사용한 중합방법을 개시하고 있다.

- <10> WO 98/30601호는 이미다졸리딘을 기초한 특정의 니트록실을 개시하고 있다.

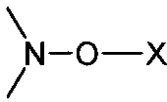
- <11> WO 98/44008호는 모르폴리논, 피페라지논 및 피페라진디온을 기초한 특정 니트록실을 개시하고 있다.

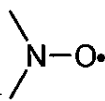
- <12> 제어 라디칼 중합반응을 향상시키기 위한 상술한 구조적 시도에도 불구하고, 보다 짧은 반응시간동안 더 높은 수율을 얻기 위하여 중합방법을 개선시킬 필요가 여전히 존재한다.

- <13> EP-A-735 052호는 예컨대 자유 라디칼 개시제, 안정한 자유 라디칼제 및 피리디늄 토실레이트를 스티렌 단량체에 부가하여 중합반응의 반응시간과 전환율을 향상시키는 것을 포함하는 자유 라디칼에 의해 개시된 중합반응에 의해 좁은 다분산성의 열가소성 중합체를 제조하는 방법을 개시하고 있다.
- <14> 인산 및 술폰산과 같은 기타 축진제는 WO 96/18663호에 기재되어 있고, 포스파이트는 US 5 610 249호에 기재되어 있으며 또 프로톤산은 미국 5 322 912호에 기재되어 있다.

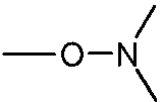
발명의 상세한 설명

- <15> 놀랍게도, 중합성 혼합물에 메르캅탄, 티오에테르 또는 디설피드로 구성된 군으로부터 선택된 연쇄이동제를 부가함으로써 중합반응율과 전환율을 상당히 향상시킬 수 있다는 것이 밝혀졌다. 좀 더 단시간내에 더 높은 분자량에 도달하면서도 다분산성은 낮게 유지되며 놀랍게도 중합체들은 블록 공중합체를 형성하도록 재개시될 수 있다. 이러한 사실은 적어도 부분적으로 중지된 중합체(더 이상 "리빙" 중합체가 아님)가 형성될 것이라 예상되기 때문에 놀라운 것이다.
- <16> 또한 니트로실 라디칼 또는 니트로실에테르 존재하에서 제어 라디칼 중합반응을 통하여 제조된 중합체를 다시 개시시켜 블록 공중합체를 형성할 때, 상기 연쇄이동제를 블록 공중합반응 단계에 부가하면 블록 공중합체 형성율 및 전환율의 현저한 향상이 관찰된다.
- <17> 제어 라디칼 중합반응에 특징적인 낮은 다분산성은 상기 연쇄이동제의 부가에 의해서 거의 영향을 받지 않는다.
- <18> 본 발명의 중합반응 방법 및 수지 생성물은 중합체 블랜드에 대한 상용화제 또는 도료에 대한 분산제로서 유용한 블록 공중합체 및/또는 그래프트 공중합체의 제조를 위한 것과 같은 다수의 특수 용도를 비롯한 많은 분야에서 유용하다.
- <19> 니트로실 라디칼 또는 니트로실 에테르 매개된 라디칼 중합반응으로 제조된 중합체는 때때로 황색/갈색을 나타낸다. 놀랍게도, 중합성 조성물에서 연쇄이동제의 존재는 많은 경우 최종 생성물의 색상에 유용하다는 것이 밝혀졌다.
- <20> 본 발명의 제1 요지는,
- <21> a) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머, 및

- <22>  (식중, X는 하나 이상의 탄소원자를 갖는 기이며 또 X로부터 유도된 자유 라디칼 X•는 에틸렌성 불포화 단량체의 중합을 개시시킬 수 있음)를 갖는 하나 이상의 니트로실에테르; 또는

- <23> b2) 하나 이상의 자유 니트로실 라디칼  및 하나의 자유 라디칼 개시제 및
- <24> c) 메르캅탄, 티오에테르 및 디설피드로 구성된 군으로부터 선택되며, 안정한 자유 니트로실 라디칼이 존재하면 디설피드가 아닌 것을 특징으로하는 연쇄이동제를 포함하는 중합성 조성물에 관한 것이다.

- <25> 본 발명의 다른 요지는,
- <26> a) 니트로실 라디칼 또는 니트로실에테르의 존재하에 제조된 올리고머 또는 중합체이며 올리고머/중합체 주쇄에 부착된 니트로실기를 구조 요소

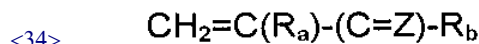
- <27>  와 함께 갖는 마크로개시제;
- <28> b) 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머 및
- <29> c) 메르캅탄, 티오에테르 및 디설피드로 구성된 군으로부터 선택된 연쇄이동제를 포함하는 중합성 조성물에 관한 것이다.

<30> 마크로개시체는 EP-A-1 115 766호 또는 EP-A-1 115 765호에 기재된 바와 같이 니트로실 또는 니트로실에테르의 존재하에 단량체를 중합시키거나 또는 기존의 통상의 중합된 중합체를 니트로실에테르 또는 니트로실 라디칼과 함께 그래프팅하는 것에 의해 제조할 수 있다.

<31> 에틸렌성 불포화 올리고머는 예컨대 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트이거나 또는 일반적으로 말단 기에서 작용화된 올리고머이다. 이러한 올리고머는 공지되어 있고 대부분 시판되고 있다.

<32> 바람직하게는 에틸렌성 불포화 단량체는 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, 이소부틸렌, 스티렌, 치환된 스티렌, 콘쥬게이트된 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴 에스테르, (알킬)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할라이드 또는 비닐리텐 할라이드로 구성된 군으로부터 선택된다.

<33> 바람직하게는 에틸렌성 불포화 단량체는 하기 화학식의 화합물이다:



<35> 식중에서,

<36> R_a 는 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬이고,

<37> R_b 는 NH_2 , $\text{O}^-(\text{Me}^+)$, 글리시딜, 비치환 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시, 중간에 하나 이상의 N 및/또는 O 원자를 포함하는 $\text{C}_2\text{-C}_{100}$ 알콕시이거나, 히드록시-치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시, 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬아미노, 디($\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬)아미노, 히드록시-치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬아미노 또는 히드록시-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 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$ 이며,

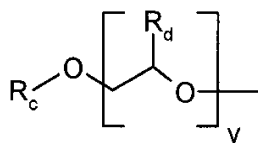
<38> An^- 는 일가 유기 또는 무기 산의 음이온이고,

<39> Me 는 일가 금속 원자 또는 암모늄 이온이며,

<40> Z 는 산소 또는 황임.

<41> 음이온 An^- 로부터 유도된 산의 예는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 카르복시산, 유기 술폰산(예컨대, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 또는 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), 무기 산(예컨대 HCl , HBr 또는 HI), 옥소 산(예컨대 HClO_4) 또는 착물 산(예컨대 HPF_6 또는 HBF_4)이다.

<42> 중간에 하나 이상의 O 원자를 포함하는 $\text{C}_6\text{-C}_{100}$ 알콕시로서 R_b 의 예는 하기 화학식이다:



<43>

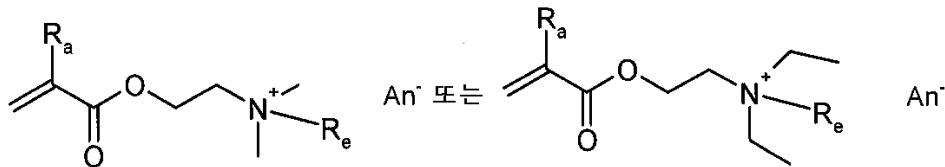
<44> 식중에서,

<45> R_c 는 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬, 페닐 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬에 의해 치환된 페닐이고,

<46> R_d 는 수소 또는 메틸이며, 또

<47> v 는 1 내지 50의 수임. 이들 단량체들은 예컨대 상응하는 알콕시화 알코올 또는 페놀의 아크릴화에 의해 비이온 계면활성제로부터 유도된다. 반복 단위체는 산화 에틸렌, 산화 프로필렌 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다.

<48> 적합한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체의 다른 예는 다음과 같다:



<49>

<50>

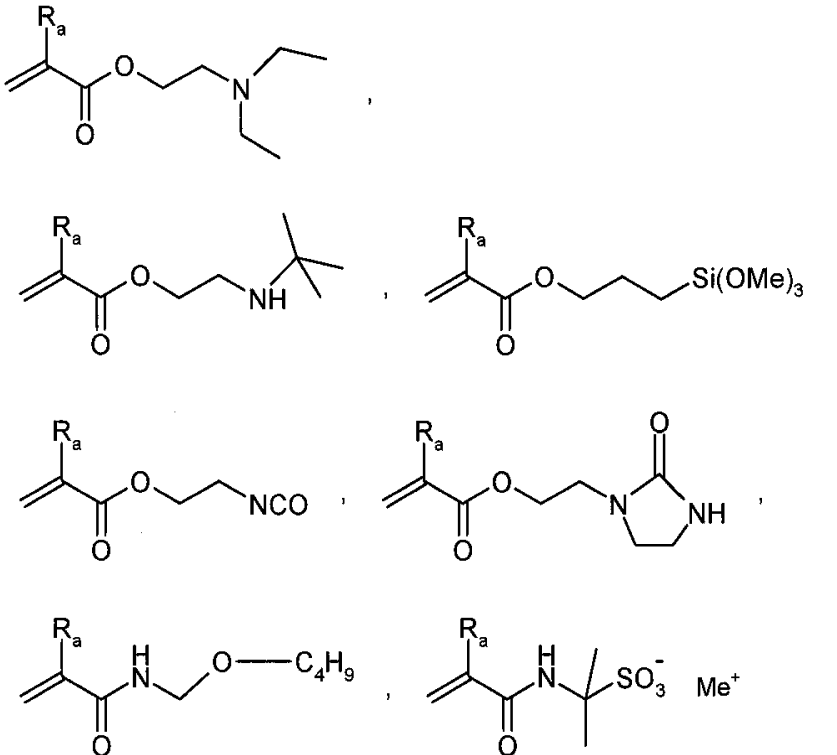
식중에서,

<51>

An⁻ 및 R_a는 상기 정의된 바와 같고 또 R_e는 메틸 또는 벤질임. An⁻는 바람직하게는 Cl⁻, Br⁻ 또는 ⁻O₃S-CH₃ 임.

<52>

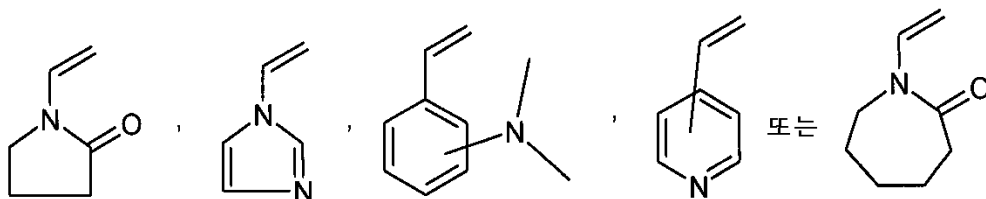
또한 아크릴레이트 단량체는 다음과 같다:



<53>

<54>

아크릴레이트 이외의 적합한 단량체의 예는 다음과 같다:



<55>

<56>

바람직하게는, R_a는 수소 또는 메틸이고; R_b는 NH₂, 글리시딜, 비치환되거나 또는 히드록시 치환된 C₁-C₄ 알콕시, 비치환된 C₁-C₄ 알킬아미노, 디(C₁-C₄ 알킬)아미노, 히드록시-치환된 C₁-C₄ 알킬아미노 또는 히드록시-치환된 디(C₁-C₄ 알킬)아미노이고; 또 Z는 산소이다.

<57>

보다 바람직한 에틸렌성 불포화 단량체는 아크릴산 에스테르, 아크릴아미드, 아크릴니트릴, 메타크릴산 에스테르, 메타크릴아미드, 메타크릴니트릴이다.

<58>

아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르는 전형적으로 C₁₈ 알킬 에스테르이다.

<59>

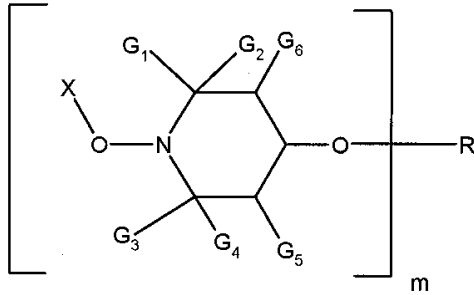
가장 바람직한 것은 n-부틸아크릴레이트, 삼차부틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 헥실아크릴레이트 및 히드록시에틸아크릴레이트이다.

<60>

니트록실에테르 및 니트록실 라디칼은 원래 US-A-4 581 429호 또는 EP-A-621 878호로부터 공지된 것이다. 특히

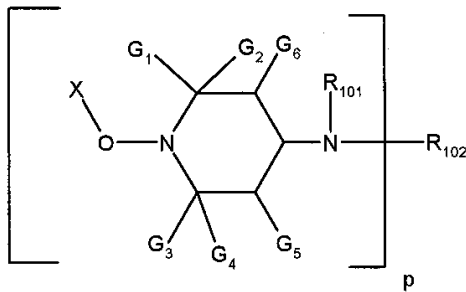
유용한 것은 WO 98/13392호, WO 99/03894호 및 WO 00/07981호에 기재된 열린 사슬 화합물, WO 99/67298호 및 GB 2335190호에 기재된 피페리딘 유도체 또는 GB 2342649호 및 WO 96/24620호에 기재된 헤테로시클릭 화합물이다. 바람직하게는 성분 b1)의 니트로실에테르는 하기 화학식(A), (B) 또는 (O)의 화합물이다:

화학식 A



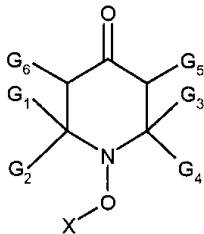
<61>

화학식 B



<62>

화학식 O



<63>

<64> 식중에서,

<65> m은 1이고;

<66> R은 수소, 중간에 하나 이상의 산소 원자를 포함하거나 포함하지 않는 C₁-C₁₈ 알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 2 내지 18개 탄소원자를 갖는 지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 시클로지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 또는 3 내지 5개 탄소원자를 갖는 α, β-불포화 카르복시산의 일가 라디칼 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 방향족 카르복시산의 라디칼이며;

<67> p는 1이고;

<68> R₁₀₁은 C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₇ 시클로알킬, C₇-C₈ 아르알킬, C₂-C₁₈ 알카노일, C₈-C₅ 알케노일 또는 벤조일이며;

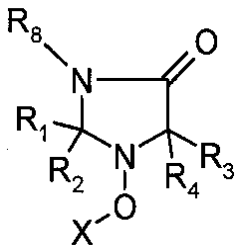
<69> R₁₀₂은 C₁-C₁₈ 알킬, C₅-C₇ 시클로알킬; 비치환 또는 시아노, 카르보닐 또는 카르바미드 기에 의해 치환된 C₂-C₈ 알케닐; 또는 글리시딜, 화학식 -CH₂CH(OH)-Z의 기 또는 화학식 -CO-Z의 기 또는 -CONH-Z의 기이며, 이때 Z는 수소, 메틸 또는 페닐이고;

<70> G₆은 수소이고;

<71> G₅는 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이며;

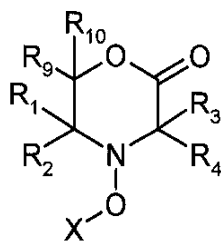
- <72> G_1 및 G_3 은 메틸이고 또 G_2 및 G_4 는 에틸 또는 프로필이거나 또는 G_1 및 G_2 는 메틸이고 또 G_3 및 G_4 는 에틸 또는 프로필이며; 또
- <73> X 는 $-\text{CH}_2$ -페닐, CH_3CH -페닐, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -페닐, $(\text{C}_5-\text{C}_6 \text{ 시클로알킬})_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_2$, $(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 알킬})\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -페닐, $(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{알킬}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{알콕시}$, $(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{알킬}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{알킬}$, $(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{알킬}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N}$ -디 $(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{알킬}$, $(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{알킬}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{알킬}$, $(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{알킬}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ 이고, 이때 R_{20} 은 수소 또는 $(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{알킬}$ 임.
- <74> 보다 바람직하게는, 상기 화학식(A), (B) 및 (O)에서,
- <75> R 은 수소, C_1-C_{18} 알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 지방족 카르복시산의 일가 라디칼이고;
- <76> R_{101} 은 C_1-C_{12} 알킬, C_7-C_8 아르알킬, C_2-C_{18} 알카노일, C_3-C_5 알케노일 또는 벤조일이며;
- <77> R_{102} 은 C_1-C_{18} 알킬, 글리시딜, 화학식 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ 의 기 또는 화학식 $-\text{CO}-\text{Z}$ 의 기이며, 이때 Z 는 수소, 메틸 또는 페닐이고;
- <78> X 는 CH_3-CH -페닐이다.
- <79> 상기 화합물 및 이들의 제법은 GB 2335190호에 기재되어 있다.
- <80> 성분 b1)의 니트로실에테르의 다른 바람직한 기는 하기 화학식(Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig) 또는 (Ih)의 화합물이다:

화학식 Ic



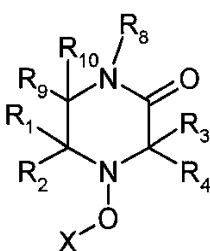
<81>

화학식 Id



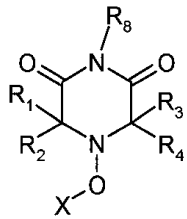
<82>

화학식 Ie



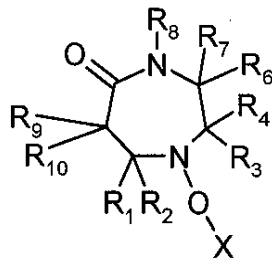
<83>

화학식 If



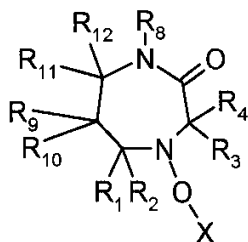
<84>

화학식 Ig



<85>

화학식 Ih



<86>

<87>

식중에서,

<88>

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립해서 C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, C₃-C₁₈ 알키닐; OH, 할로젠 또는 -O-C(O)-R₅에 의해 치환된 C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, C₃-C₁₈ 알키닐; 중간에 하나 이상의 O 원자 및/또는 NR₅ 기를 포함하는 C₂-C₁₈ 알킬; C₃-C₁₂ 시클로알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이거나, 또는 R₁ 및 R₂ 및/또는 R₃ 및 R₄는 연결 탄소원자와 합쳐져서 C₃-C₁₂ 시클로알킬 라디칼을 형성하고;

<89>

R₅, R₆ 및 R₇은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이며;

<90>

R₈은 수소, OH, C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, C₃-C₁₈ 알키닐; 하나 이상의 OH, 할로젠 또는 -O-C(O)-R₅에 의해 치환된 C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, C₃-C₁₈ 알키닐; 중간에 하나 이상의 O 원자 및/또는 NR₅ 기를 포함하는 C₂-C₁₈ 알킬; C₃-C₁₂ 시클로알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴, C₇-C₉ 페닐알킬, C₅-C₁₀ 헤테로아릴, -C(O)-C₁-C₁₈ 알킬, -O-C₁-C₁₈ 알킬 또는 -COOC₁-C₁₈ 알킬이며;

<91>

R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립해서 수소, 페닐 또는 C₆-C₁₈ 알킬이고; 또

<92>

X는 -CH₂-페닐, CH₃CH-페닐, (CH₃)₂C-페닐, (C₅-C₆ 시클로알킬)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CHCH₂, (C₁-C₄알킬)CR₂₀-C(O)-페닐, (C₁-C₄알킬)-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)알콕시, (C₁-C₄알킬)-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄알킬)-CR₂₀-C(O)-N-디(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄알킬)-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄알킬)-CR₂₀-C(O)-NH₂ 이고, 이때 R₂₀은 수소 또는 (C₁-C₄)알킬임.

<93>

보다 바람직하게는, 상기 화학식(Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig) 및 (Ih)에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄의 2개 이

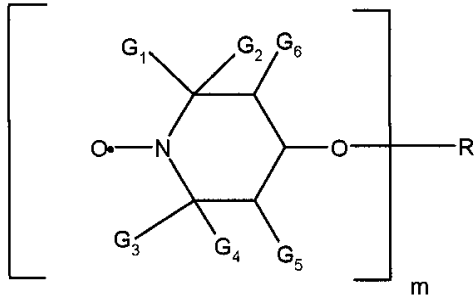
상은 에틸, 프로필 또는 부틸이고 나머지는 메틸이며; 또는 R_1 및 R_2 또는 R_3 및 R_4 는 연결 탄소원자와 합쳐져서 C_3-C_6 시클로알킬 라디칼이고 나머지 치환기의 하나는 에틸, 프로필 또는 부틸이다.

<94> 가장 바람직하게는, X는 CH_3CH -페닐이다.

<95> 상기 화합물 및 이들의 제법은 GB 2342649호에 기재되어 있다.

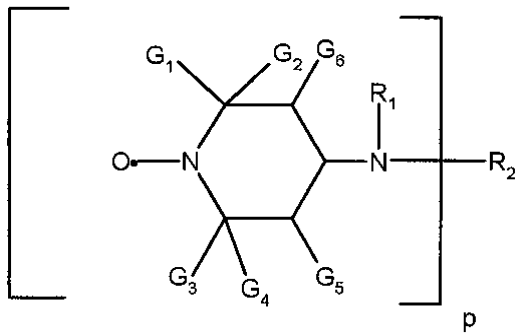
<96> 니트록실 라디칼을 자유 라디칼 개시제와 함께 사용할 때, 성분 b2)의 니트록실 라디칼은 바람직하게는 하기 화학식(A'), (B') 또는 (O')의 라디칼이다:

화학식 A'



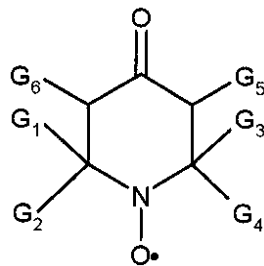
<97>

화학식 B'



<98>

화학식 O'



<99>

<100> 식중에서,

<101> m은 1이고;

<102> R은 수소, 중간에 하나 이상의 산소원자를 포함하거나 포함하지 않는 C_1-C_{18} 알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 2 내지 18개 탄소원자를 갖는 지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 시클로지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 또는 3 내지 5개 탄소원자를 갖는 α, β -불포화 카르복시산의 일가 라디칼 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 방향족 카르복시산의 일가 라디칼이며;

<103> p는 1이고;

<104> R_1 은 C_1-C_{12} 알킬, C_5-C_7 시클로알킬, C_7-C_8 아르알킬, C_2-C_{18} 알카노일, C_3-C_5 알케노일 또는 벤조일이며;

<105> R_2 는 C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_7 시클로알킬; 비치환 또는 시아노, 카르보닐 또는 바르바미드 기에 의해 치환된 C_2-C_8 알케닐이거나; 또는 글리시딜, 화학식 $-CH_2CH(OH)-Z$ 의 기 또는 화학식 $-CO-Z$ 의 기 또는 $-CONH-Z$ 의 기이며, 이때 Z 는 수소, 메틸 또는 페닐이고;

<106> G_6 은 수소이고 또 G_6 는 수소 또는 C_1-C_4 알킬이며, 또

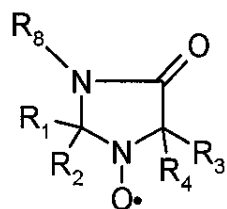
<107> G_1 및 G_3 은 메틸이고 또 G_2 및 G_4 는 에틸 또는 프로필이거나 또는 G_1 및 G_2 는 메틸이고 또 G_3 및 G_4 는 에틸 또는 프로필임.

<108> 보다 바람직하게는, 화학식(A'), (B') 및 (O')에서, R 은 수소, C_1-C_{18} 알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 지방족 카르복시산의 일가 라디칼이고; R_1 은 C_1-C_{12} 알킬, C_7-C_8 아르알킬, C_2-C_{18} 알카노일, C_3-C_5 알케노일 또는 벤조일이며; R_2 는 C_1-C_{18} 알킬, 글리시딜, 화학식 $-CH_2CH(OH)-Z$ 의 기 또는 화학식 $-CO-Z$ 의 기이며, 이때 Z 는 수소, 메틸 또는 페닐이다.

<109> 상기 화합물 및 이들의 제법은 GB 2335190호에 기재되어 있다.

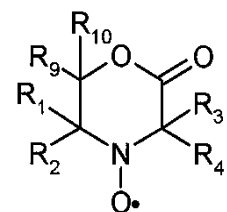
<110> 다른 바람직한 니트로실 라디칼 그룹은 하기 화학식(Ic'), (Id'), (Ie'), (If'), (Ig') 또는 (Ih')의 라디칼이다:

화학식 Ic'



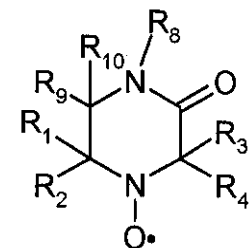
<111>

화학식 Id'



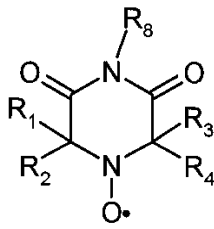
<112>

화학식 Ie'

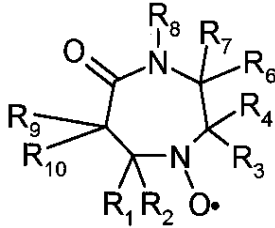


<113>

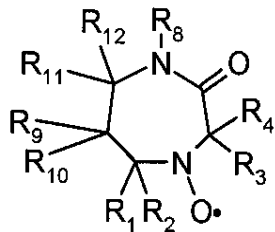
화학식 If'



화학식 Ig'



화학식 Ih'



식중에서,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립해서 C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, C₃-C₁₈ 알키닐; OH, 할로젠 또는 -O-C(O)-R₅에 의해 치환된 C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, C₃-C₁₈ 알키닐; 중간에 하나 이상의 O 원자 및/또는 NR₅ 기를 포함하는 C₂-C₁₈ 알킬; C₃-C₁₂ 시클로알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이거나, 또는 R₁ 및 R₂ 및/또는 R₃ 및 R₄는 연결 탄소원자와 합쳐져서 C₃-C₁₂ 시클로알킬 라디칼을 형성하고;

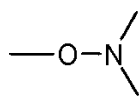
R₅, R₆ 및 R₇은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이며;

R₈은 수소, OH, C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, C₃-C₁₈ 알키닐; 하나 이상의 OH, 할로젠 또는 -O-C(O)-R₅에 의해 치환된 C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 알케닐, C₃-C₁₈ 알키닐; 중간에 하나 이상의 O 원자 및/또는 NR₅ 기를 포함하는 C₂-C₁₈ 알킬; C₃-C₁₂ 시클로알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴, C₇-C₉ 페닐알킬, C₅-C₁₀ 헤테로아릴, -C(O)-C₁-C₁₈ 알킬, -O-C₁-C₁₈ 알킬 또는 -COOC₁-C₁₈ 알킬이며; 또

R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립해서 수소, 페닐 또는 C₁-C₁₈ 알킬임.

보다 바람직하게는, 화학식(Ic'), (Id'), (Ie'), (If'), (Ig') 또는 (Ih')에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄중 2개 이상은 에틸, 프로필 또는 부틸이고 나머지는 메틸이며; 또는 R₁과 R₂ 또는 R₃과 R₄는 연결 탄소원자와 합쳐져서 C₅-C₆ 시클로알킬 라디칼을 형성하고 나머지 치환기의 하나는 에틸, 프로필 또는 부틸이다.

상기 화합물 및 이들의 제법은 GB 2342649호에 기재되어 있다.

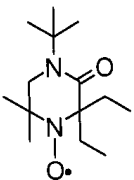
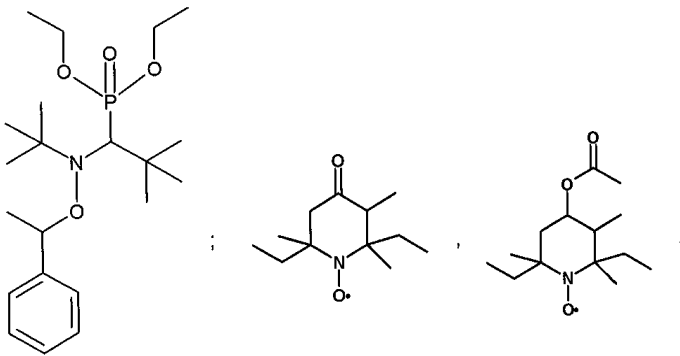
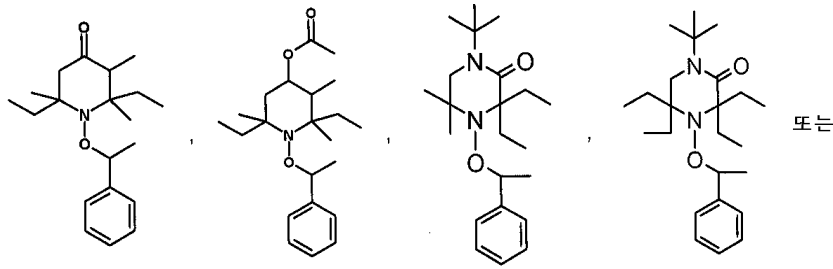


마크로개시제의 중합체 주쇄에 부착된 구조 요소 는 바람직하게는 화학식(A), (B), (O) [(A')],

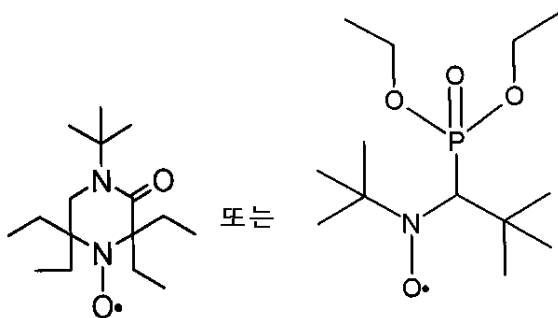
(B'), (O')]]의 화합물 또는 화학식(Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih) [(Ic'), (Id'), (Ie'), (If'), (Ig'), (Ih')]]의 화합물로부터 유도된다.

- <125> 니트록실 에테르 및 니트록실 라디칼에 대하여 상기 정의된 바람직한 내용은 마크로개시제의 중합체 주쇄에 부착된 니트록실 잔기에 대해서 적용된다.
- <126> 다양한 치환기중의 알킬 라디칼은 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 1 내지 18개 탄소원자를 함유하는 알킬의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 2-부틸, 이소부틸, 삼차부틸, 펜틸, 2-펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 삼차옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 헥사데실 및 옥타데실이다.
- <127> 3 내지 18개 탄소원자를 갖는 알케닐은 직쇄 또는 측쇄 라디칼이며, 예컨대 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. 3 내지 12개, 특히 바람직하게는 3 내지 6개 탄소원자를 갖는 알케닐이 바람직하다.
- <128> 3 내지 18개 탄소원자를 갖는 알키닐은 직쇄 또는 측쇄 라디칼이며, 예컨대 프로피닐($\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$), 2-부티닐, 3-부티닐, n-2-옥티닐 또는 n-2-옥타데시닐이다. 3 내지 12개, 바람직하게는 3 내지 6개 탄소원자를 갖는 알키닐이 바람직하다.
- <129> 히드록시 치환된 알킬의 예는 히드록시 프로필, 히드록시 부틸 또는 히드록시 헥실이다.
- <130> 할로겐 치환된 알킬의 예는 디클로로프로필, 모노브로모부틸 또는 트리클로로헥실이다.
- <131> 하나 이상의 O 원자를 중간에 포함하는 $\text{C}_2\text{—C}_{18}$ 알킬은 예컨대 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3\text{—}$, $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_3\text{—}$ 또는 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3\text{—}$ 이다. 폴리에틸렌 글리콜로부터 유도되는 것이 바람직하다. 일반적으로 기재하면 $\text{—((CH}_2\text{)}_a\text{—O)}_b\text{—H/CH}_3$ 이며, 이때 a는 1 내지 6의 수이고 또 b는 2 내지 10의 수이다.
- <132> 중간에 하나 이상의 NR_5 를 포함하는 $\text{C}_2\text{—C}_{18}$ 알킬은 일반적으로 $\text{—((CH}_2\text{)}_a\text{—NR}_5\text{)}_b\text{—H/CH}_3$ 로 기재될 수 있고, 이때 a, b 및 R_5 는 상기 정의한 바와 같다.
- <133> $\text{C}_3\text{—C}_{12}$ 시클로알킬은 전형적으로 시클로프로필, 시클로펜틸, 메틸시클로펜틸, 디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실 또는 트리메틸시클로헥실이다.
- <134> $\text{C}_6\text{—C}_{10}$ 아릴은 예컨대 페닐 또는 나프틸이지만, $\text{C}_1\text{—C}_4$ 알킬 치환된 페닐; $\text{C}_1\text{—C}_4$ 알콕시 치환된 페닐; 히드록시, 할로겐 또는 니트로 치환된 페닐도 포함한다. 알킬 치환된 페닐의 예는 에틸벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 이들의 이성질체, 메시틸렌 또는 이소프로필벤젠이다. 할로겐 치환된 페닐은 예컨대 디클로로벤젠 또는 브로모톨루엔이다.
- <135> 알콕시 치환기는 전형적으로 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 부톡시 및 이들의 상응하는 이성질체이다.
- <136> $\text{C}_7\text{—C}_9$ 페닐알킬은 벤질, 페닐에틸 또는 페닐프로필이다.
- <137> $\text{C}_5\text{—C}_{10}$ 헤테로아릴은 예컨대 피롤, 피라졸, 이미다졸, 2,4-디메틸피롤, 1-메틸피롤, 티오펜, 푸란, 푸르루칼, 인돌, 쿠마론, 옥사졸, 티아졸, 이소옥사졸, 이소티아졸, 트리아졸, 피리딘, α -피콜린, 피리다진, 피라진 또는 피리미딘이다.
- <138> R이 카르복시산의 일가 라디칼이면, 그것은 예컨대 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 발레로일, 카프로일, 스테아로일, 라우로일, 아크릴로일, 메타크릴로일, 벤조일, 신나모일 또는 β -(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐 라디칼이다.
- <139> $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알카노일은 예컨대 포르밀, 프로피오닐, 부티릴, 옥타노일, 도데카노일이지만, 바람직하게는 아세틸이고 또 $\text{C}_3\text{—C}_5$ 알케노일은 특히 아크릴로일이다.

<140> 특히 적합한 니트로록실에테르 및 니트로록실 라디칼은 하기 화학식의 화합물이다:



<141>



<142>

<143> 성분 b2)의 자유 라디칼 개시제는 바람직하게는 비스-아조 화합물, 퍼옥사이드 퍼에스테르 또는 히드로퍼옥사이드이다.

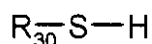
<144> 특히 바람직한 라디칼 공급원은 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸-부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티르아미드)이수화물, 2-페닐아조-2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴, 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트, 2-(카르바모일아조)이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미드), 자유 염기 또는 히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판), 자유 염기 또는 히드로클로라이드, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)에틸]프로피온아미드} 또는 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드; 아세틸 시클로헥산 술폰일 퍼옥사이드, 디이소프로필 퍼옥시 디카르보네이트, 삼차아밀 퍼네오데카노에이트, 삼차부틸 퍼네오데카노에이트, 삼차부틸 퍼피발레이트, 삼차아밀퍼피발레이트, 비스(2,4-디클로로벤조일)퍼옥사이드, 디이소노나노일 퍼옥사이드, 디데카노일 퍼옥사이드, 디옥타노일 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 비스(2-메틸벤조일)퍼옥사이드, 디숙신산 퍼옥사이드, 디아세틸 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 삼차부틸 퍼 2-에틸헥사노에이트,

비스-(4-클로로벤조일)-퍼옥사이드, 삼차부틸 퍼이소부티레이트, 삼차부틸 퍼말레이네이트, 1,1-비스(삼차부틸 퍼옥시)3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(삼차부틸퍼옥시)시클로헥산, 삼차부틸 퍼옥시 이소프로필 카르보네이트, 삼차부틸 퍼이소노나오에이트, 2,5-디메틸헥산 2,5-디벤조에이트, 삼차부틸 퍼아세테이트, 삼차아밀 퍼벤조에이트, 삼차부틸 퍼벤조에이트, 2,2-비스(삼차부틸퍼옥시)부탄, 2,2 비스(삼차부틸퍼옥시)프로판, 디큐틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디-삼차부틸퍼옥사이드, 3-삼차부틸퍼옥시-3-페닐프탈리드, 디-삼차아밀 퍼옥사이드, α , α' -비스(삼차부틸퍼옥시 이소프로필)벤젠, 3,5-비스(삼차부틸퍼옥시)3,5-디메틸 1,2-디옥솔란, 디-삼차부틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥신-2,5-디-삼차부틸퍼옥사이드, 3,3,6,6,9,9-헥사메틸 1,2,4,5-테트라옥사 시클로노난, p-메탄 히드로퍼옥사이드, 피난 히드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 모노 α -히드로퍼옥사이드, 큐멘 히드로퍼옥사이드 또는 삼차부틸 히드로퍼옥사이드이다.

<145> 아조 개시제 및 퍼옥사이드가 가장 바람직하다.

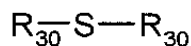
<146> 바람직하게는 성분 c)는 하기 화학식(IIa), (IIb) 또는 (IIc)의 화합물이다:

화학식 IIa



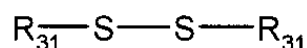
<147>

화학식 IIb



<148>

화학식 IIc



<149>

<150> 식중에서,

<151> R_{30} 은 C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{18} 알케닐, C_3-C_{18} 알키닐, (C_1-C_{18}) 알킬-O- (C_1-C_{18}) 알킬렌-, HO- (C_1-C_{18}) 알킬렌-, (C_1-C_{18}) 알킬) $_2$ N- (C_1-C_{18}) 알킬렌-, (C_1-C_{18}) 알킬-O-C(O)- (C_1-C_{18}) 알킬렌-, 페닐, 페닐(C_1-C_3 알킬), 페닐-C(O)- 또는 (C_1-C_{18}) 알킬) $_2$ N-C(S)- 이고; 또

<152> R_{31} 은 C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{18} 알케닐, C_3-C_{18} 알키닐, (C_1-C_{18}) 알킬-O- (C_1-C_{18}) 알킬렌-, HO- (C_1-C_{18}) 알킬렌-임.

<153> 특히 바람직한 것은 R_{30} 및 R_{31} 이 C_1-C_{18} 알킬인 화학식(IIa), (IIb) 또는 (IIc)의 화합물이다.

<154> 특정 화합물은 메르캅토에탄올, 도데실메르캅탄, 디벤질술피드, 디부틸술피드, 옥타데실디술피드, 디스테아릴티오디프로피오네이트(Irganox PS 802), 디팔미틸디티오디프로피오네이트, 디라우릴티오디프로피오네이트(Irganox^R PS 800)이다.

<155> 보다 바람직하게는, 성분 c)는 화학식(IIa)를 갖고 R_{30} 이 C_8-C_{18} 알킬인 화합물이다.

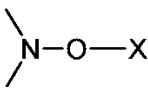
<156> 가장 바람직하게는 도데실메르캅탄이다.

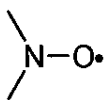
<157> 연쇄이동제는 공지된 것이고 예컨대 "The Chemistry of Free Radical Polymerization", Ed. G. Moad, E. Rizzardo, Pergamon 1995, pages 234-251에 기재되어 있다. 이들은 대부분 시판되고 있다.

<158> 소위 "iniferters" (initiator-transfer agent-terminator: 개시제-이동제-중지제)와는 대조적으로, 연쇄이동제는 라디칼 개시제없이 단독으로 사용되지 않는다. 이들은 원래 중합반응을 충분히 개시시키지 않는다. "iniferters"에 대한 정의와 예는 티.오즈, 에이. 마쓰모토에 의해 Adv. Polym. Sci. 1998, 136, 75-137에 기재되어 있다.

<159> 본 발명의 다른 주제는,

<160> b1) O-X 결합을 절단시킬 수 있는 반응조건하에서 2개의 자유 라디칼을 형성할 수 있고 라디칼 ·X는 중합반응

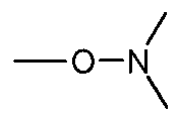
을 개시시킬 수 있는, 구조 요소  를 갖는 하나 이상의 니트록실에테르; 또는

b2) 하나 이상의 자유 니트록실 라디칼  및 하나의 자유 라디칼 개시제 및

c) 메르캅탄, 티오에테르 및 디설피드로 구성된 군으로부터 선택되며 안정한 자유 니트록실 라디칼이 존재하면 디설피드가 아닌 연쇄이동제의 존재하에서 단량체 또는 단량체/올리고머를 (공)중합시키는 것을 포함하는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머를 자유 라디칼 중합반응시키는 것에 의해 올리고머, 공올리고머, 중합체 또는 공중합체(블록, 불규칙 또는 그라프트)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 다른 주제는,

a) 니트록실 라디칼 또는 니트록실에테르의 존재하에서 라디칼 중합반응에 의해 제조된 올리고머 또는 중합체이며 올리고머/중합체 주쇄에 부착된 니트록실기를 구조 요소

 와 함께 갖는 마크로개시제;

b) 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머를,

c) 메르캅탄, 티오에테르 및 디설피드로 구성된 군으로부터 선택되는 연쇄이동제 존재하에, 0-중합체 결합을 절단시켜 2개의 자유 라디칼을 형성할 수 있는 반응조건하에서 (공)중합시키는 것을 포함하며, 상기 중합체 라디칼(마크로개시제)은 중합반응을 개시시킬 수 있는, 자유 라디칼 중합반응에 의해 블록 (공)중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

성분에 대한 정의와 바람직한 사항은 상기에서 설명한 바와 같다.

바람직하게는 성분 b1)의 니트록실에테르 또는 성분 b2)의 니트록실 라디칼은 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준으로 0.001 몰% 내지 20몰%, 보다 바람직하게는 0.002 내지 10몰%, 가장 바람직하게는 0.005 몰% 내지 5몰%의 양으로 존재한다.

바람직하게는 자유 라디칼 개시제는 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준으로 0.001몰% 내지 20몰%의 양으로 존재한다.

자유 라디칼 개시제 대 안정한 자유 니트록실 라디칼 몰비는 바람직하게는 20:1 내지 1:2, 보다 바람직하게는 10:1 내지 1:2 이다.

니트록실에테르 또는 마크로개시제의 O-X 결합 또는 0-중합체 결합의 초음파 처리, 화학선을 이용한 방사처리 또는 가열에 의해 실시될 수 있다.

O-X 결합 또는 0-중합체 결합의 절단은 바람직하게는 50℃ 내지 180℃, 보다 바람직하게는 80℃ 내지 145℃의 온도에서 가열하는 것에 의해 바람직하게 실시될 수 있다.

바람직하게는 연쇄이동제, 성분 c)는 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준으로 0.001 몰% 내지 0.5 몰%, 보다 바람직하게는 0.001 몰% 내지 0.3 몰%, 가장 바람직하게는 0.001 몰% 내지 0.25 몰%의 양으로 존재한다.

안정한 자유 니트록실 라디칼 또는 니트록실에테르 대 연쇄이동제 몰비는 바람직하게는 100:1 내지 4:1 이다.

중합단계가 완료된 후, 상기 반응 혼합물을 60℃ 미만, 바람직하게는 실온까지 냉각시킬 수 있다. 중합체는 상기 온도에서 더 이상의 반응없이 저장될 수 있다.

상기 방법은 유기 용매 존재하 또는 물 존재하 또는 유기 용매와 물의 혼합물중에서 실시할 수 있다. 글리콜 또는 지방산의 암모늄 염과 같은 부가적 공용매 또는 계면활성제도 존재할 수 있다. 기타 적합한 공용매는 이후에 기재한다.

유기 용매를 사용하면, 적합한 용매 또는 용매 혼합물은 전형적으로 순수한 알칸(헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄), 방향족 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 크실렌), 할로젠화 탄화수소(클로로벤젠), 알칸올(메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리

콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르), 에스테르(에틸 아세테이트, 프로필, 부틸 또는 헥실 아세테이트) 및 에테르(디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르), 또는 이들의 혼합물이다.

<179> 수성 중합반응은, 반응 혼합물이 단량체 전환반응되는 동안 균질한 단일 상으로 존재하도록, 수산화성 또는 친수성 공용매에 의해 보완될 수 있다. 수성 용매 매질이 모든 중합반응이 완료된 후 까지 반응물 또는 중합체 생성물의 석출 또는 상 분리를 방지하는 용매 계를 제공할 수 있는 한, 어떤 수용성 또는 수산화성 공용매라도 사용할 수 있다. 본 발명에 유용한 공용매의 예는 지방족 알코올, 글리콜, 에테르, 글리콜 에테르, 피롤리딘, N-알킬 피롤리딘, N-알킬 피롤리돈, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 아마이드, 카르복시산 및 그의 염, 에스테르, 오르가노솔피드, 술폰사이드, 술폰, 알코올 유도체, 히드록시에테르 유도체(부틸 카르비톨 또는 셀로솔브), 아마이드 알코올, 케톤 등 뿐만 아니라 이들의 유도체와 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택할 수 있다. 특정 예는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 디옥산, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디프로필렌 글리콜, 테트라히드로푸란 및 기타 수용성 또는 수산화성 물질 및 이들의 혼합물을 포함한다. 물 및 수용성 또는 수산화성 유기 액체의 혼합물을 수성 반응 매질로서 선택하면, 물 대 공용매 중량비는 전형적으로 약 100:0 내지 약 10:90 범위이다.

<180> 상기 방법은 블록 공중합체의 제조에 특히 유용하다.

<181> 블록 공중합체는 예컨대 폴리스티렌 및 폴리아크릴레이트의 블록 공중합체(예컨대 스티렌-코-아크릴레이트) 또는 폴리(스티렌-코-아크릴레이트-코-스티렌)이다. 이들은 접착제로서 또는 중합체 블렌드에 대한 상용화제로서 또는 중합체 강인화제로서 유용하다. 폴리(메틸메타크릴레이트-코-아크릴레이트)디블록공중합체 또는 폴리(메틸아크릴레이트-코-아크릴레이트-코-메타크릴레이트)트리블록공중합체)는 도료에 대한 분산제로서, 코팅 첨가제(예컨대 유동제, 상용화제, 반응성 희석제) 또는 도료(예컨대 고 고형분 페인트)에서 수지 성분으로서 유용하다. 스티렌의 블록 공중합체, (메트)아크릴레이트 및/또는 아크릴로니트릴은 플라스틱, 엘라스토머 및 접착제에 대한 보강제로서 유용하다.

<182> 또한, 블록이 극성 단량체와 비극성 단량체 사이에 교대로 존재하는 본 발명의 블록 공중합체는 고도로 균일한 중합체 블렌드에 대한 양쪽성 계면활성제 또는 분산제로서 많은 적용분야에서 유용하다.

<183> 본 발명의 (공)중합체는 1 000 내지 400 000 g/몰, 바람직하게는 2 000 내지 250 000 g/몰, 보다 바람직하게는 2 000 내지 200 000 g/몰의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 수평균 분자량은 크기 배제 크로마토그래피(SEC), MALDI-MS(matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry: 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화 질량 분광광도계)에 의해 측정될 수 있으며, 또는 개시제가 단량체와 쉽게 구별될 수 있는 기를 갖고 있다면, NMR 분광법 또는 기타 통상의 방법에 의해 측정될 수 있다.

<184> 본 발명의 중합체 또는 공중합체는 1.1 내지 2, 보다 바람직하게는 1.2 내지 1.8의 다분산성을 갖는다.

<185> 따라서, 본 발명은 합성에 있어서 신규한 블록, 멀티-블록, 스타, 그라디언트, 불규칙, 고분지 및 덴드라이트 공중합체 뿐만 아니라 그라프트 공중합체를 포함한다.

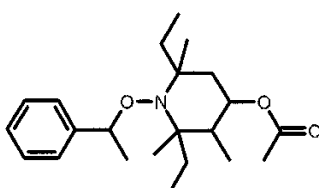
<186> 본 발명에 의해 제조된 중합체는 다음 적용분야에 유용하다: 접착제, 세제, 분산제, 유화제, 계면활성제, 소포제, 접착 증진제, 부식 억제제, 점도 향상제, 윤활제, 유동 조절제, 증점제, 가교제, 종이 처리, 물 처리, 전자 재료, 페인트, 도료, 사진, 잉크 물질, 상 재료, 초흡수제, 화장품, 헤어 제품, 보존제, 살생물제 물질 또는 아스팔트, 가죽, 섬유, 세라믹 및 나무에 대한 보강제.

실시예

<187> 하기 실시예는 본 발명을 상세하게 설명한다.

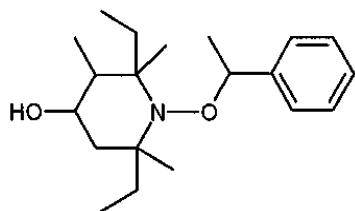
<188> 사용한 화합물:

<189> 니트록실에테르 화합물(101) 및 (102)은 GB 2335190호에 따라 제조한다:



(101)

<190>



(102)

화합물(102)는 GB 2335190호에서 실시예 7의 화합물이다. 화합물(101)은 화합물(102)의 화합물의 4-아세틸에스테르이고 표준 방법에 의해 화합물(101)의 화합물로부터 제조될 수 있다.

n-부틸아크릴레이트 및 삼차부틸아크릴레이트는 예컨대 머크사로부터 시판되고 있다.

1-도데실메르캅탄 및 에틸헥실티오글리콜레이트는 알드리히 및 와코사로부터 시판되고 있다.

실시예 E1 내지 E3

아르곤으로 세척되고 자기 교반기를 구비한 배기 슈링크관에서, 표 1에 주어진 양의 니트록시에테르 및 도데실메르캅탄을, 아르곤 분위기하에서 0.436 몰의 새로이 증류된 n-부틸아크릴레이트에 부가하였다. 상기 슈링크관을 막고, 액체 질소를 이용하여 2회 냉동 해동 주기내에 잔존하는 산소를 제거하였다. 상기 관에 아르곤을 채우고 교반하면서 6시간 동안 120℃로 가열하였다. 진공하, 실온에서 나머지 단량체를 제거하였다. 일정한 중량의 잔류물이 생길 때 까지 건조를 계속하였다. 분자량 및 분포는 테트라히드로푸란을 사용한 크기 배제 크로마토그래피에 의해 측정하였고 폴리스티렌 표준으로 검량하였다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

n-부틸아크릴레이트의 제어 중합반응에 대한 도데실메르캅탄의 영향

샘플 번호	단량체를 기본한 니트록시에테르 (101) 몰%	단량체를 기본한 도데실메르캅탄 (몰%)	수율 (%)	M_n (계산치)	M_n	M_w	M_w/M_n
비교예 V1	1	-	23	3300	3300	4500	1.36
실시예 E1	1	0.1	66	7100	8700	13100	1.5
실시예 E2	1	0.25	85	9100	10500	16800	1.6

동일한 중합조건하에서, 수율 및 분자량에서 현저한 증가가 관찰된 반면, 다분산성(PD)은 낮게 유지된다. 다분산성의 약간의 증가는 실시예 E1 및 E2에서 달성된 고분자량에 기인한 것이다.

하기 표 2는 니트록시에테르가 연쇄이동제에 의해 부분적으로 치환될 때의 결과를 나타낸다.

표 2

n-부틸아크릴레이트의 제어 중합반응에 대한 도데실메르캅탄으로 부분적으로 치환된 니트록시에테르의 영향

샘플번호	단량체를 기본한 니트록시에테르 (101), 몰%	단량체를 기본한 도데실메르캅탄 (몰%)	수율 (%)	M_n	M_n	M_w	M_w/M_n
비교예 V1	1	-	23	3300	3300	4500	1.36
E3	0.8	0.2	84	13500	11200	18200	1.62

도데실메르캅탄에 의한 20% 니트록시에테르 치환은 수율을 현저히 증가시키고 다분산성은 좁게 유지한다.

니트록실에테르 및 연쇄이동제의 존재하에 제조된 마크로개시제를 사용한 재개시 실시예 E5 및 E6

샘플번호 V1 및 E1 (하기에서 마크로개시제, MI로 표시)로 제조된 2.5 g의 중합체 및 7.5 g의 단량체를, 아르곤으로 세척되고 자기 교반기를 구비한 슈링크관에 부가하였다. 상기 슈링크 반응기를 막고 액체 질소를 사용한 2회의 냉동 해동 주기로 잔류하는 산소를 제거하였다. 상기 관에 아르곤을 채우고 교반하면서 6시간 동안 130℃로 가열하였다. 잔류하는 단량체를 진공하 실온에서 제거하였다. 일정한 중량의 잔류물이 얻어질 때 까지 계속 건조시켰다. 분자량 및 분포는 테트라히드로푸란을 사용한 크기 배제 크로마토그래피를 이용하여 측정하였고 폴리스티렌 표준을 이용하여 검량하였다. 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

표 3

n-부틸아크릴레이트 및 스티렌을 사용한 블록 공중합반응

샘플	MI	M _n (MI)	M _w /M _n (MI)	부가된 단량체	부가된 단량체의 수율(%)	M _n	M _w	M _w /M _n
비교예 V2	V1	3300	1.36	n-부틸아크릴레이트	22	5600	7100	1.27
E5	E1	8700	1.50	n-부틸아크릴레이트	45	18500	26100	1.41
비교예 V3	V1	3300	1.35	스티렌	57	7800	10900	1.40
E6	E1	8700	1.50	스티렌	59	20500	28500	1.39

표 3에 나타낸 결과는 연쇄이동제(실시예 E1)의 존재하에서 제1 단계로 제조된 중합체(마크로개시제)는 비교예 마크로개시제(실시예 V1)과 대조적으로 n-부틸아크릴레이트 또는 스티렌을 사용한 제2 블록 공중합반응에 처리되면 더 높은 수율과 더 높은 분자량을 초래한다는 것을 분명히 보여준다.

실시예 E7-E14

n-부틸아크릴레이트 및 삼차부틸아크릴레이트를 단량체로 사용하고 또 화합물(102)를 니트록실에테르로 사용하여 실시예 E1-E3에 기재된 바와 같이 중합반응을 실시하였다. 티올 화합물은 1-도데실메르캅탄 또는 에틸헥실티오글리콜레이트이다. 결과를 하기 표 4 내지 7에 나타낸다.

표 4

삼차부틸아크릴레이트의 제어 중합반응에 대한 1-도데실메르캅탄의 영향

샘플번호	단량체를 기본한 니트록실 에테르 몰%	단량체를 기본한 티올 화합물, 몰%	수율 (%)	M _n (계산)	M _n (GPC)	M _w (GPC)	M _w /M _n
비교예 V4	1	-	33	4500	4300	6100	1.4
E7	1	0.1	56	7500	8400	12400	1.5
E8	1	0.25	67	8900	7600	11800	1.6

표 5

n-부틸아크릴레이트의 제어 중합반응에 대한 에틸헥실티오글리콜레이트의 영향

샘플번호	단량체를 기본한 니트록실 에테르 몰%	단량체를 기본한 티올 화합물 몰%	수율 (%)	M _n (계산)	M _n (GPC)	M _w (GPC)	M _w /M _n
비교예 V5	1	-	32	4300	4300	5400	1.2
E9	1	0.25	49	6600	6200	8200	1.3
E10	1	0.5	54	7300	6200	8400	1.4

표 6

에틸헥실티오글리콜레이트로 부분적으로 치환된 니트록실 에테르의
삼차부틸아크릴레이트의 제어 중합반응에 대한 영향

샘플번호	단량체를 기본한 니트록실 에테르 몰%	단량체를 기본한 티올 화합물 몰%	수율 (%)	M _n (계산)	M _n (GPC)	M _w (GPC)	M _w /M _n
비교예 V4	1	-	33	4500	4300	6100	1.4
E11	0.8	0.2	63	10400	9700	13900	1.4
E12	0.7	0.3	61	11500	10400	14900	1.4

표 7

에틸헥실티오글리콜레이트로 부분적으로 치환된 니트록실 에테르의
n-부틸아크릴레이트의 제어 중합반응에 대한 영향

샘플번호	단량체를 기본한 니트록실 에테르 몰%	단량체를 기본한 티올 화합물 몰%	수율 (%)	M _n (계산)	M _n (GPC)	M _w (GPC)	M _w /M _n
비교예 V5	1	-	32	4300	4300	5400	1.2
E13	0.8	0.2	70	11600	11000	13600	1.2
E14	0.7	0.3	70	13100	10700	15800	1.5

양쪽 실험 세트에서, 최대량 30%(몰)의 니트록실 에테르를 치환하여도 제어 라디칼 중합반응 방법을 여전히 허용하여 기준 샘플에 대한 측정값과 마찬가지로 낮은 다분산성값을 가지면서 향상된 수율을 나타낸다.

니트록실 에테르 존재하에서 제조된 마크로개시제를 사용하고 연쇄이동제의 부가없이 실시한 개개시 실험(실시예 E15-E17), 표 8

마크로개시제의 제조(V6).

1몰%의 니트록실 에테르(101)를 사용하여 2리터들이 오토클레이브속 120℃에서 마크로개시제(V6)를 합성하였다. 실온에서 3회의 연속적인 진공-아르곤-세척 주기를 적용함으로써 단량체 n-부틸아크릴레이트를 탈기시킨 다음 그 용액을 교반하면서 120℃로 급격하게 가열하였다. 최종 반응 온도에 도달할 때 50 ml의 단량체에 용해된 니트록실 에테르를 한꺼번에 부가하였다. 중합반응을 6시간 동안 진행시켰다. 중합반응 후, 잔류 단량체를 증발시키고 일정 중량에 도달할 때 까지 30℃ 진공에서 중합체를 건조시켰다. 마크로개시제(V6)는 투명하고 약

간 오렌지색을 띄는 점성 중합체이다. 전체 수율은 40%이다. SEC를 이용하여 분자량을 분석하고 폴리스티렌 표준으로 검량하였다.

<216> 재개시 실험

<217> 자기 교반 바를 구비한 100 ml들이 슈링크관에서 마크로개시제가 완전히 용해될 때 까지 50 g의 증류 단량체(하기 표에 수록)에 10g의 (V6)을 용해시켰다. 이어, 계산량의 1-도데실메르캅탄을 부가하였다. 부가적으로, 티올을 기준으로 이용하지 않고 각 시리즈 별로 1회 실험을 실시하였다.

<218> 3회 연속적인 냉동-해동 주기에 의해 관을 탈기시키고 아르곤으로 세척하였다. 이어 이들을 130℃의 오일 배스에 침지시키고 중합반응을 진행시켰다. 6시간 후, 잔류하는 단량체를 진공에서 증발시키고 수득한 중합체를 일정한 중량이 얻어질 때 까지 30℃, 진공에서 건조시켰다. 조 반응 생성물상에서 SEC 분석을 실시하였다.

표 8

상이한 농도의 티올을 첨가한 재개시 실험

샘플번호	부가 단량체	티올의 부가량 (마크로개시제 V6중의 C-O-N 말단기를 기본한 추정치)	부가 단량체의 수율(%)	M _n	M _w	M _w /M _n
마크로개시제 V6				5500	7900	1.4
비 교예 V7	n-부틸아크릴레이트		24	12500	15400	1.2
E 15	n-부틸아크릴레이트	35 mg	69	21700	31000	1.4
E 16	n-부틸아크릴레이트	70 mg	72	20300	30700	1.5
V 8	삼차- 부틸아크릴레이트	-	16	10600	13300	1.25
E 17	삼차- 부틸아크릴레이트	70 mg	66	18900	26000	1.4

<219>

<220> 상기 얻은 데이터로부터, 수율 및 분자량을 증가시키기 위하여 비닐 단량체의 제어 중합반응에 연쇄이동제를 부가하는 개념은 동중중합반응 단계에 타당할 뿐만 아니라 다단계 중합반응 과정의 어떤 반응 단계에 대해서도 타당하다는 것을 알 수 있다.

<221> 표 9는 제2 재개시 단계의 결과를 나타낸다. 뒤이은 제3 중합반응의 형성을 위하여, 표 8에 수록된 중합체(E15)를 추가의 티올 부가없이 연속적인 중합반응 경로에 처리시켰다. SEC 분석은 중합체의 재개시능을 보여주었다.

<222> 다중 재개시 실험 (실시에 E18-E19) 표 9

<223> 제2 중합반응 단계에서 연쇄이동제의 존재하에서 중합체 E15 (n-부틸아크릴레이트/n-부틸아크릴레이트) 10g을 자기 교반 바를 구비한 슈링크관중의 50 g의 순수한 단량체에 부가하여 용해시켰다. 이 관을 3회의 연속적인 냉동-해동 주기에 의해 탈기시키고 아르곤으로 세척하였다. 이들을 130℃의 오일배스에 침지시키고 중합반응을 진행시켰다. 6시간 후, 잔류 단량체를 진공에서 증발시키고 수득한 중합체를 일정한 중량이 얻어질 때 까지 30℃, 진공에서 건조시켰다. 조 반응 생성물에 대해 SEC 분석을 실시하였다.

<224> 분자량 데이터는 제3 중합반응 단계가 성공적임을 나타낸다. 사슬 증가가 생기면서, 분자량 제어를 유지하였다.

표 9

연쇄이동제의 존재 하에서 얻은 중합체(마크로개시제)를 사용한 재개시 실험

샘플번호	공단량체	부가 단량체의 수율(%)	M _n	M _w	M _w /M _n	초기 중합체	최종 중합체
E 15			21700	31000	1.4	nBuA-nBuA	-
E 18	n-부틸 아크릴레이트	37	38700	62200	1.6	nBuA-nBuA	nBuA-nBuA-nBuA
E 19	스티렌	64	60400	83700	1.4	nBuA-nBuA	nBuA-nBuA-Sty

표 10은 연쇄이동제의 존재하에 중합반응을 실시할 때 최종 생성물의 색 향상을 나타낸다.

비교예 V10의 제조는 디큐밀퍼옥사이드가 니트록실에테르(101) 대신 개시제로서 사용되고 도데실메르캅탄이 부가되지 않은 이외에는 실시예 E1-E3에서 n-부틸아크릴레이트 이전에 기재된 바와 같은 중합과정과 동일하다.

표 10

샘플	디큐밀 퍼옥사이드, 단량체 기준한 몰%	니트록실 에테르 (101), 단량체 기준한 몰%	도데실메르 캅탄, 단량체 기준한 (몰%)	황색지수 5회 측정 및 5개의 평균					
				#1	#2	#3	#4	#5	평균
V1	-	1	-	7.27	6.58	6.52	5.32	4.56	6.05
E1	-	1	0.1	4.7	4.41	4.53	4.42	4.27	4.47
E2	-	1	0.25	3.95	3.7	3.66	3.79	3.57	3.73
E3	-	0.8	0.2	3.83	3.51	3.61	3.56	3.78	3.66
V10	1	-	-	3.47	3.37	3.37	3.44	3.39	3.41

황색지수값은 미놀타 분광광도계 CM 3600d를 이용하여 측정하였다.

표 10의 결과는 본 발명에 따라 제조된 중합체의 황색지수는 니트록실에테르만을 사용하여 얻은 중합체와 비교하여 감소하였다.