



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월25일  
(11) 등록번호 10-1246639  
(24) 등록일자 2013년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 211/94 (2006.01) C07D 241/08 (2006.01)  
C07D 401/12 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2006-7027402  
(22) 출원일자(국제) 2005년05월17일  
심사청구일자 2010년05월14일  
(85) 번역문제출일자 2006년12월27일  
(65) 공개번호 10-2007-0024655  
(43) 공개일자 2007년03월02일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/052260  
(87) 국제공개번호 WO 2005/118651  
국제공개일자 2005년12월15일  
(30) 우선권주장  
04102337.5 2004년05월27일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
(56) 선행기술조사문헌  
WO2001002345 A2  
전체 청구항 수 : 총 22 항

(73) 특허권자  
시바 홀딩 인크  
스위스 체하-4057 바젤 클라이스트라쎄 141  
(72) 발명자  
네스파드바 페터  
스위스 체하-1723 마를리 루테 데스 프랄렛테스  
83아  
크라머 안드레아스  
스위스 체하-3280 메이리츠 뤼 오스카-파트헤이  
45  
부그논 루치엔느  
스위스 체하-4148 폐평겐 슈타인그루벤백 12  
(74) 대리인  
장훈

(54) 발명의 명칭 방사상 중합성 그룹을 함유하는 알콕시아민

심사관 : 최원철

**(57) 요 약**

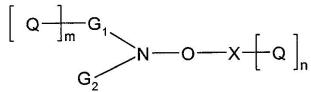
본 발명은 에틸렌성 불포화 방사상 중합성 그룹을 함유하는 신규한 알콕시아민 개시제/조절제에 관한 것이다. 당해 화합물은 복잡한 중합체 구조물을 제조하는데 유용하다. 본 발명의 추가의 국면은 알콕시아민 개시제/조절제를 포함하는 중합성 조성물 및 중합 방법, 상기한 중합 방법에 의해 수득가능한 매크로개시제 및 당해 매크로개시제의 중합 방법에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

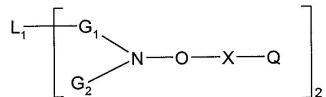
### 청구항 1

화학식 I, II 또는 III의 화합물.

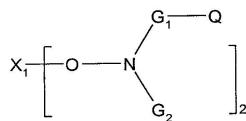
화학식 I



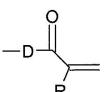
화학식 II



화학식 III

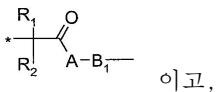


상기 화학식 I 내지 III에서,

$\text{Q}$ 는 이고, 여기서  $R$ 은 독립적으로  $H$  또는  $C_1-C_4$ 알킬이고,  $D$ 는  $O$  또는  $NR_3$ 이고,

화학식 I에서,  $m$ 은 0 또는 1이고,  $n$ 은 1이고,

화학식 I에서,  $m=0$ 이고  $n=1$ 인 경우,

$X$ 는 이고,

여기서,  $*$ 는  $X$ 가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

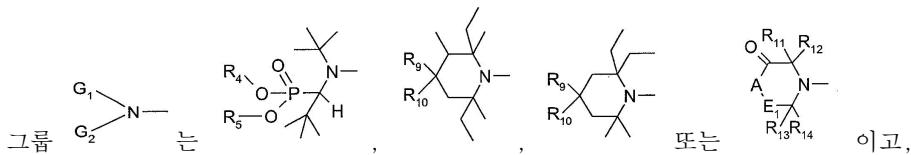
$A$ 는  $O$  또는  $NR_3$ 이고,

$B_1$ 은  $O$  또는  $NR_3$  그룹에 의해 차단될 수 있는  $C_1-C_{25}$ 알킬렌; 환에  $O$  그룹,  $NR_3$  그룹 또는 이들 모두를 함유할 수 있는  $C_5-C_7$ 사이클로알킬렌; 또는 페닐렌이고, 상기  $C_1-C_{25}$ 알킬렌 및  $C_5-C_7$ 사이클로알킬렌은 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환되고, 추가로  $-A-B_1-$ 는 직접 결합일 수 있거나,

$A$ 가  $-O-$ 이고  $D$ 가  $NR_3$ 일 경우,  $B_1$ 은 직접 결합일 수 있거나,

$A$ 가  $NR_3$ 이고  $D$ 가  $O$  또는  $NR_3$ 일 경우,  $B_1$ 은 직접 결합일 수 있고,

$R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 은 독립적으로  $H$ ; 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환된  $C_1-C_{18}$ 알킬; 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환된  $C_5-C_7$ 사이클로알킬; 또는 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시,  $C_1-C_8$ 알킬, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환된 페닐이고,



여기서, A는 상기 정의된 바와 같고,

A가 0일 경우,  $E_1 = -CH_2-$ 이고,

A가  $NR_3$ 일 경우,  $E_1 = -C(O)-$ ,  $-CH_2-$  또는 직접 결합이고,

$R_4$  및  $R_5$ 는 독립적으로  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_5-C_7$ 사이클로알킬,  $C_7-C_9$ 페닐알킬 또는 페닐이고,

$R_7$ 은 H,  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_5-C_7$ 사이클로알킬,  $C_7-C_9$ 페닐알킬 또는  $C_1-C_{18}$ 아실이고,

$R_9$  및  $R_{10}$ 은 독립적으로 H 또는  $C_1-C_{18}$ 알콕시이고,

$R_9$ 가 H일 경우,  $R_{10}$ 은 추가로 OH,  $-O-(C_1-C_{18})$ 아실,  $-NR_3-(C_1-C_{18})$ 아실 또는  $N(R_3)_2$ 이거나,

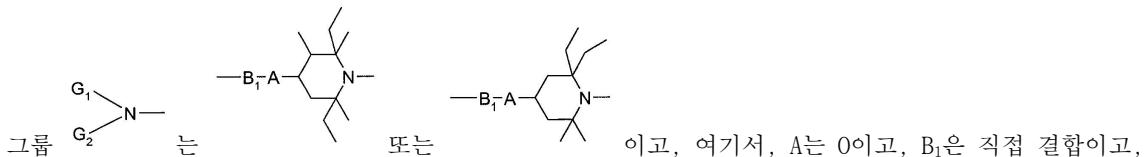
$R_9$ 와  $R_{10}$ 은 이들이 결합된 C 원자와 함께 사이클릭 케탈 그룹  $(R_{15})_k-\text{C}_n(O)-$  또는  $(R_{15})_k-\text{C}_n(O)-$ 을 형성하고, 여기서, k는 0, 1 또는 2이고,  $R_{15}$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $-CH_2-OH$  또는  $-CH_2-O-(C_1-C_{18})$ 아실이거나,

$R_9$  및  $R_{10}$ 은 함께 그룹  $=O$  또는  $=N-A-R_7$ 을 형성하고,

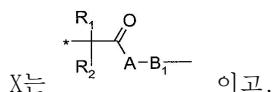
$R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  및  $R_{14}$ 는 서로 독립적으로  $C_1-C_4$ 알킬이고,

화학식 I에서, m이 1이고 n이 1일 경우,

X는 상기 정의된 바와 같고,

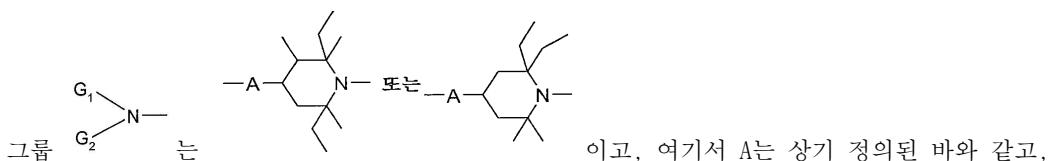


화학식 II에서,



여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

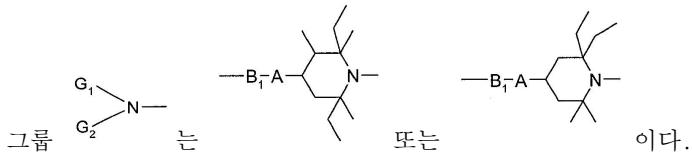
A,  $B_1$ ,  $R_1$  및  $R_2$ 는 상기 정의된 바와 같고,



$L_1$ 은 탄소수 2 내지 18의 지방족 디카복실산, 방향족 디카복실산, 또는 지방족-방향족 디카복실산으로부터 유도되는 2가 그룹이고,

화학식 III에서,

$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2-C(=O)-A-B_2-A-C(=O)-R_1 \\ | \quad | \end{array}$  이고, 여기서,  $B_2$ 는 직접 결합; 0 또는  $NR_3$  그룹에 의해 차단될 수 있는  $C_1-C_{25}$ 알킬렌; 환에 0 그룹,  $NR_3$  그룹 또는 이둘 모두를 함유할 수 있는  $C_5-C_7$ 사이클로알킬렌; 또는 페닐렌이고, 상기  $C_1-C_{25}$ 알킬렌 및  $C_5-C_7$ 사이클로알킬렌은 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환되고,  $B_2$ 가 직접 결합일 경우, A중 하나는 0이고, 나머지는  $NR_3$ 이고, A,  $B_1$ ,  $R_1$  및  $R_2$ 는 상기 정의된 바와 같고,



## 청구항 2

삭제

## 청구항 3

제1항에 있어서,

Q가  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -D-C(=O)-R \end{array}$  이고, 여기서 R은 독립적으로 H 또는  $C_1-C_4$ 알킬이고, D는 0 또는  $NR_3$ 이고,

화학식 I에서, m이 0 또는 1이고, n이 1이고,

화학식 I에서, m이 0이고 n이 1인 경우,

X가  $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2-C(=O)-A-B_1- \end{array}$  이고,

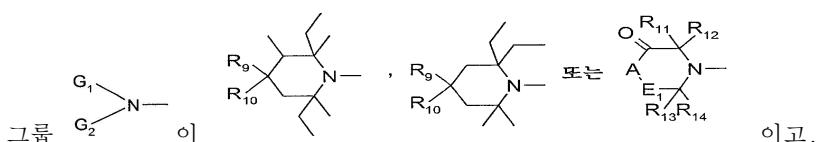
여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

A는 0 또는  $NR_3$ 이고,

$B_1$ 은 0 또는  $NR_3$  그룹에 의해 차단될 수 있는  $C_1-C_{25}$ 알킬렌; 환에 0 그룹,  $NR_3$  그룹 또는 이둘 모두를 함유할 수 있는  $C_5-C_7$ 사이클로알킬렌; 또는 페닐렌이고, 상기  $C_1-C_{25}$ 알킬렌 및  $C_5-C_7$ 사이클로알킬렌은 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환되고, 추가로  $-A-B_1-$ 는 직접 결합일 수 있거나,

A가  $-0-$ 이고 D가  $NR_3$ 일 경우,  $B_1$ 은 직접 결합일 수 있거나,A가  $NR_3$ 이고 D가 0 또는  $NR_3$ 일 경우,  $B_1$ 은 직접 결합일 수 있고,

$R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 은 독립적으로 H; 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환된  $C_1-C_{18}$ 알킬; 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환된  $C_5-C_7$ 사이클로알킬; 또는 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시,  $C_1-C_8$ 알킬, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환된 페닐이고,



여기서, A는 상기 정의된 바와 같고,

A가 0일 경우,  $E_1$ 은  $-\text{CH}_2-$ 이고,

A가  $\text{NR}_3$ 일 경우,  $E_1$ 은  $-\text{C}(0)-$ ,  $-\text{CH}_2-$  또는 직접 결합이고,

$R_7$ 은 H,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬,  $\text{C}_5\text{-C}_7$ 사이클로알킬,  $\text{C}_7\text{-C}_9$ 페닐알킬 또는  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 아실이고,

$R_9$  및  $R_{10}$ 은 독립적으로 H 또는  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시이고,

$R_9$ 가 H일 경우,  $R_{10}$ 은 추가로  $\text{OH}$ ,  $-\text{O}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{아실}$ ,  $-\text{NR}_3-(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{아실}$  또는  $\text{N}(\text{R}_3)_2\text{아이거나}$ ,

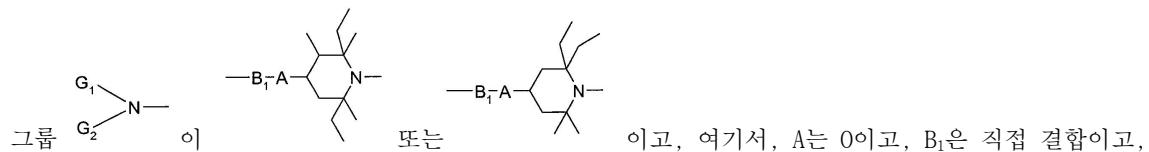
$R_9$  및  $R_{10}$ 은 이들이 결합된 C 원자와 함께 사이클릭 케탈 그룹  $(\text{R}_{15})_k$   또는  $(\text{R}_{15})_k$  

을 형성하고, 여기서,  $k$ 는 0, 1 또는 2이고,  $\text{R}_{15}$ 는  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬,  $-\text{CH}_2\text{-OH}$  또는  $-\text{CH}_2\text{-O}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{아실이거나}$ ,

$R_9$  및  $R_{10}$ 은 함께 그룹  $=0$  또는  $=\text{N}-\text{A}-\text{R}_7$ 을 형성하고,

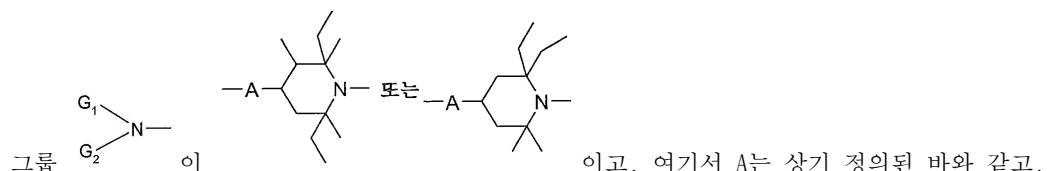
화학식 I에서,  $m$ 이 1이고  $n$ 이 1일 경우,

X가 상기 정의된 바와 같고,



화학식 II에서,

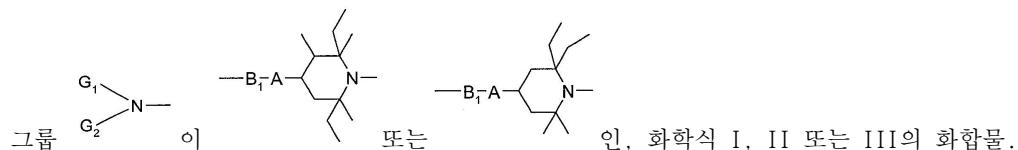
X가  $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{A}-\text{B}_1 \end{array}$  이고, 여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고, A,  $\text{B}_1$ ,  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 상기 정의된 바와 같고,



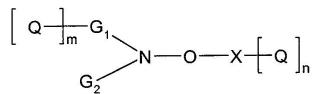
$\text{L}_1$ 이 탄소수 2 내지 18의 지방족 디카복실산, 방향족 디카복실산, 또는 지방족-방향족 디카복실산으로부터 유도되는 2가 그룹이고,

화학식 III에서,

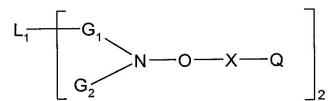
$\text{X}_1$ 이 그룹  $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{A}-\text{B}_2-\text{A} \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array}$  이고, 여기서,  $\text{B}_2$ 는 직접 결합; O 또는  $\text{NR}_3$  그룹에 의해 차단될 수 있는  $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬렌; 환에 O 그룹,  $\text{NR}_3$  그룹 또는 이둘 모두를 함유할 수 있는  $\text{C}_5\text{-C}_7$ 사이클로알킬렌; 또는 페닐렌이고, 상기  $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬렌 및  $\text{C}_5\text{-C}_7$ 사이클로알킬렌은 치환되지 않거나  $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{알킬})$ 에 의해 치환되고,  $\text{B}_2$ 가 직접 결합일 경우, A중 하나는 O이고, 나머지는  $\text{NR}_3$ 이고, A,  $\text{B}_1$ ,  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 상기 정의된 바와 같고,



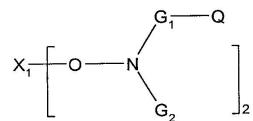
화학식 I



화학식 II



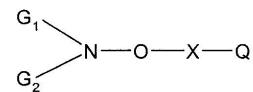
화학식 III



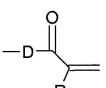
청구항 4

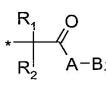
제1항에 있어서, 화학식 Ia의 화합물.

화학식 Ia



상기 화학식 Ia에서,

Q는 이고, 여기서 R은 독립적으로 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬이고, D는 O 또는 NR<sub>3</sub>이고,

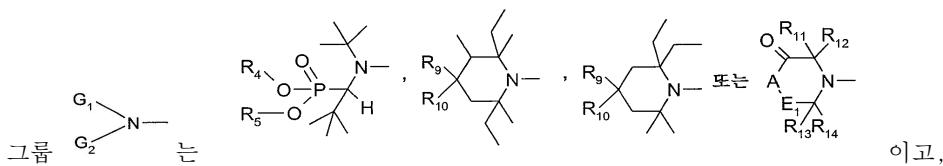
X는 이고,

여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

A는 O 또는 NR<sub>3</sub>이고,

B<sub>1</sub>은 O 또는 NR<sub>3</sub> 그룹에 의해 차단될 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬렌; 환에 O 그룹, NR<sub>3</sub> 그룹 또는 이둘 모두를 함유할 수 있는 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>사이클로알킬렌; 또는 폐닐렌이고, 상기 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬렌 및 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>사이클로알킬렌은 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알콕시, 할로겐 또는 그룹 -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬)에 의해 치환되고, 추가로 -A-B<sub>1</sub>-는 직접 결합일 수 있거나,

A가 -O-이고 D가 NR일 경우, B<sub>1</sub>은 직접 결합일 수 있거나,A가 NR<sub>3</sub>이고 D가 O 또는 NR일 경우, B<sub>1</sub>은 직접 결합일 수 있고,R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이고,R<sub>3</sub>은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>사이클로알킬 또는 폐닐이고,



이고,

여기서, A는 상기 정의된 바와 같고,

A가 O일 경우,  $E_1 = -CH_2-$ 이고,

A가  $NR_3$ 일 경우,  $E_1 = -C(O)-$ ,  $-CH_2-$  또는 직접 결합이고,

$R_4$  및  $R_5$ 는 메틸이고,

$R_7$ 은 H,  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_5-C_7$ 사이클로알킬, 벤질 또는  $C_1-C_{18}$ 아실이고,

$R_9$  및  $R_{10}$ 은 독립적으로 H 또는  $C_1-C_{18}$ 알콕시이고,

$R_9$ 가 H일 경우,  $R_{10}$ 은 추가로 OH,  $-O-(C_1-C_{18})$ 아실,  $-NR_3-(C_1-C_{18})$ 아실 또는  $N(R_3)_2$ 이거나,

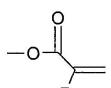
$R_9$ 와  $R_{10}$ 은 이들이 결합된 C 원자와 함께 사이클릭 케탈 그룹  $\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ (R_{15})^k \\ \diagdown \\ O \end{array}$  또는  $\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ (R_{15})^k \\ \diagdown \\ O \end{array}$ 을 형성하고, 여기서, k는 0, 1 또는 2이고,  $R_{15}$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $-CH_2-OH$  또는  $-CH_2-O-(C_1-C_{18})$ 아실이거나,

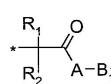
$R_9$  및  $R_{10}$ 은 함께 그룹  $=O$  또는  $=N-A-R_7$ 을 형성하고,

$R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  및  $R_{14}$ 는 서로 독립적으로  $C_1-C_4$ 알킬이다.

## 청구항 5

제4항에 있어서,

Q가 이고, 여기서, R은 H 또는  $C_1-C_4$ 알킬이고,

X가 이고,

여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

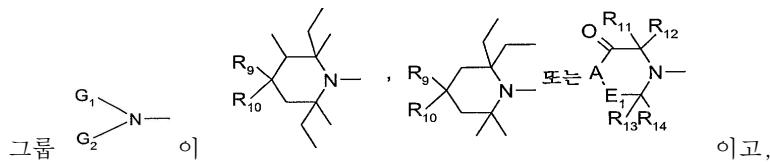
A는 O 또는  $NR_3$ 이고,

$B_1$ 은 O 또는  $NR_3$  그룹에 의해 차단될 수 있는  $C_1-C_{25}$ 알킬렌; 환에 O 그룹,  $NR_3$  그룹 또는 이들 모두를 함유할 수 있는  $C_5-C_7$ 사이클로알킬렌; 또는 페닐렌이고, 상기  $C_1-C_{25}$ 알킬렌 및  $C_5-C_7$ 사이클로알킬렌은 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환되고, 추가로  $-A-B_1-$ 는 직접 결합일 수 있거나,

A가  $NR_3$ 일 경우,  $B_1$ 은 직접 결합일 수 있고,

$R_1$  및  $R_2$ 는 H 또는  $CH_3$ 이고,

$R_3$ 은 H,  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_5-C_6$ 사이클로알킬 또는 페닐이고,



여기서, A는 상기 정의된 바와 같고,

A가 0일 경우, E1은  $-\text{CH}_2-$ 이고,

A가  $\text{NR}_3$ 일 경우, E1은  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{CH}_2-$  또는 직접 결합이고,

$\text{R}_7$ 은 H,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬,  $\text{C}_5\text{-C}_7$ 사이클로알킬, 벤질 또는  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 아실이고,

$\text{R}_9$  및  $\text{R}_{10}$ 은 독립적으로 H 또는  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시이고,

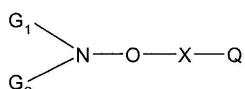
$\text{R}_9$ 가 H일 경우,  $\text{R}_{10}$ 은 추가로  $\text{OH}$ ,  $-\text{O}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{아실}$ ,  $-\text{NR}_3-(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{아실}$  또는  $\text{N}(\text{R}_3)_2$ 이거나,

$\text{R}_9$ 와  $\text{R}_{10}$ 은 이들이 결합된 C 원자와 함께 사이클릭 케탈 그룹  $(\text{R}_{15})_k$  또는  $(\text{R}_{15})_k$ 을 형성하고, 여기서, k는 0, 1 또는 2이고,  $\text{R}_{15}$ 는  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬,  $-\text{CH}_2\text{-OH}$  또는  $-\text{CH}_2\text{-O}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{아실}$ 이거나,

$\text{R}_9$  및  $\text{R}_{10}$ 은 함께 그룹  $=\text{O}$  또는  $=\text{N}-\text{O}-\text{R}_7$ 을 형성하고,

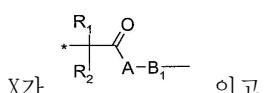
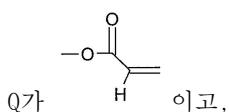
$\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{13}$  및  $\text{R}_{14}$ 는 서로 독립적으로  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬인 화학식 Ia의 화합물.

화학식 Ia



## 청구항 6

제5항에 있어서,



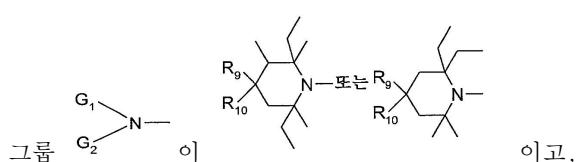
여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

A는 O 또는  $\text{NR}_3$ 이고,

$\text{B}_1$ 은  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬렌 또는 페닐렌이고,

$\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 H 또는  $\text{CH}_3$ 이고,

$\text{R}_3$ 은 H,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 또는 페닐이고,



여기서,  $R_9$  및  $R_{10}$ 은 독립적으로 H 또는  $C_1-C_{18}$ 알콕시이고,

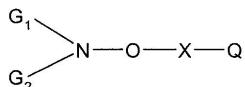
$R_9$ 가 H일 경우,  $R_{10}$ 은 추가로 OH,  $-O-(C_1-C_{18})$ 아실,  $-NR_3-(C_1-C_{18})$ 아실 또는  $N(R_3)_2$ 이거나,

$R_9$ 와  $R_{10}$ 은 이들이 결합된 C 원자와 함께 사이클릭 케탈 그룹  $(R_{15})_k$   또는  $(R_{15})_k$  을 형성하고, 여기서, k는 0, 1 또는 2이고,  $R_{15}$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $-CH_2-OH$  또는  $-CH_2-O-(C_1-C_{18})$ 아실이거나,

$R_9$  및  $R_{10}$ 은 함께 그룹  $=O$  또는  $=N-O-R_7$ 을 형성하고,

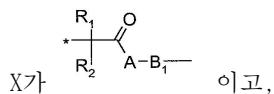
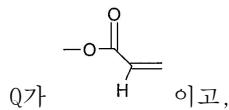
$R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  및  $R_{14}$ 는 서로 독립적으로  $C_1-C_4$ 알킬인 화학식 Ia의 화합물.

화학식 Ia



청구항 7

제6항에 있어서,



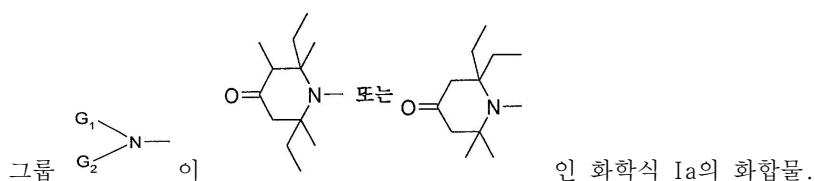
여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

A는 O 또는  $NR_3$ 이고,

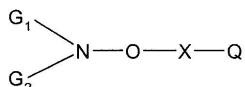
$B_1$ 은  $C_1-C_4$ 알킬렌 또는 페닐렌이고,

$R_1$  및  $R_2$ 는 H 또는  $CH_3$ 이고,

$R_3$ 은 H,  $C_1-C_4$ 알킬 또는 페닐이고,



화학식 Ia



청구항 8

제1항에 있어서,

a) 아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로파오닐옥시]-에틸 에스테르,

- b) 아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐옥시]-에틸 에스테르,
- c) 아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-2-메틸-프로피오닐아미노]-에틸 에스테르,
- d) 아크릴산 1-(1-{6-[2-(4-아크릴로일옥시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-헥실카바모일)-에톡시)-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일 에스테르,
- e) 2-메틸-아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-에틸 에스테르,
- f) 아크릴산 2-[2-(4-3급 부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸-3-옥소-피페라진-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-에틸 에스테르,
- g) 아크릴산 2-(2-{N-3급 부틸-N-[1-(디에톡시-포스포릴)-2,2-디메틸-프로필]-아미노옥시}-프로피오닐아미노)-에틸 에스테르,
- h) 아크릴산 2-[2-(4-아크릴로일옥시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-에틸 에스테르,
- i) 테레프탈산  
비스-{1-[1-(2-아크릴로일옥시-에틸카바모일)-에톡시]-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일} 에스테르,
- j) 2-메틸-아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐옥시]-에틸 에스테르,
- k) 2-메틸-아크릴산 1-[1-(2-아크릴로일옥시-에톡시카보닐)-에톡시]-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일 에스테르,
- l) 아크릴산 2-[2-(4-아크릴로일옥시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐옥시]-에틸 에스테르 또는
- m) 아크릴산 2-{(2-아크릴로일옥시-에틸)-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐]-아미노}-에틸 에스테르인, 화학식 I, II 또는 III의 화합물.

#### 청구항 9

- a) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체,
- b) 라디칼 중합 개시제 및
- c) 제1항에 기재된 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 포함하는, 중합성 조성물.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 단량체가 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, i-부틸렌, 스티렌, 치환된 스티렌, 공액 디엔, 아크릴레인, 비닐 아세테이트, 비닐파롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴산 에스테르, (알킬)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할라이드 및 비닐리텐 할라이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합성 조성물.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 단량체가 화학식  $CH_2=C(R_a)-(C=Z)-R_b$ 의 화합물이고, 여기서 Z는 0 또는 S이고,  $R_a$ 는 수소 또는  $C_1-C_4$ 알킬이고,  $R_b$ 는  $NH_2$ ,  $O^-(Me^+)$ , 글리시딜, 치환되지 않은  $C_1-C_{18}$ 알콕시, 하나 이상의 N 원자, 0 원자 또는 이둘 모두에 의해 차단된  $C_2-C_{100}$ 알콕시, 하이드록시-치환된  $C_1-C_{18}$ 알콕시, 치환되지 않은  $C_1-C_{18}$ 알킬아미노, 디( $C_1-C_{18}$ 알킬)아미노, 하이드록시-치환된  $C_1-C_{18}$ 알킬아미노 또는 하이드록시-치환된 디( $C_1-C_{18}$ 알킬)아미노,  $-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$  또는  $-O-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2An^-$ 이고,  $An^-$ 는 1가 유기 또는 무기 산의 음이온이고,  $Me$ 는 1가 금속 원자 또는 암모늄 이온인, 중합성 조성물.

**청구항 12**

제9항에 있어서, 상기 라디칼 중합 개시제가 아조 화합물, 퍼옥사이드, 퍼에스테르 또는 하이드로퍼옥사이드인, 중합성 조성물.

**청구항 13**

하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머의 유리 라디칼 중합에 의한 올리고머, 코올리고머, 중합체 또는 공중합체(블록, 랜덤 또는 그래프트)의 제조방법으로서,

상기 단량체 또는 단량체/올리고머를 a) 유리 라디칼 개시제 및 b) 제1항에 기재된 화학식 I, II 또는 III의 화합물의 존재하에 (공)중합시킴을 포함하는 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 중합이 열, 또는 극초단파로부터  $\gamma$ -방사선에 이르는 전자기 방사선을 적용함으로써 수행되는 방법.

**청구항 15**

제13항에 있어서, 상기 중합이 가열에 의해 수행되고, 0 내지 160°C의 온도에서 일어나는 방법.

**청구항 16**

제13항에 있어서, 성분 b)의 양이, 모든 에틸렌성 불포화 화합물의 합한 중량을 기준으로 하여, 1 내지 100중량 %인 방법.

**청구항 17**

제13항에 기재된 방법으로 수득가능한, 중합성 또는 올리고머성 매크로개시제.

**청구항 18**

하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 제13항에 기재된 방법으로 수득가능한 중합성 매크로개시제의 존재하에 중합시킴을 포함하여, 제어된 유리 라디칼 중합(CFRP; controlled free radical polymerization)에 의해 콤형, 별형, 테퍼상(tappered) 또는 분지된 중합체 또는 공중합체를 제조하는 방법.

**청구항 19**

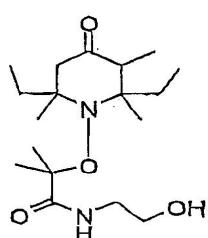
제18항에 있어서, 상기 중합이 가열에 의해 수행되고, 80 내지 160°C의 온도에서 일어나는 방법.

**청구항 20**

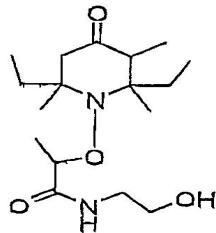
에틸렌성 불포화 단량체 중합용 라디칼 개시제로서 사용되는, 제13항에 기재된 방법으로 수득가능한 중합성 매크로개시제.

**청구항 21**

하기 화학식의 2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-N-(2-하이드록시-에틸)-2-메틸-프로피온아미드 화합물.

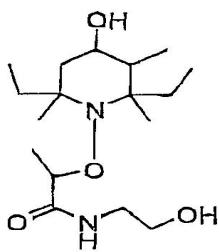
**청구항 22**

하기 화학식의 2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-N-(2-하이드록시-에틸)-프로페온아미드 화합물.



### 청구항 23

하기 화학식의 2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-하이드록시-피페리딘-1-일옥시)-N-(2-하이드록시-에틸)-프로페온아미드 화합물.



### 명세서

#### [0001]

본 발명은 에틸렌계 불포화 방사상 중합성 그룹을 함유하는 신규한 알콕시아민 개시제/조절제에 관한 것이다. 당해 화합물은 복잡한 중합체 구조물을 제조하는데 유용하다. 본 발명의 추가의 국면은 알콕시아민 개시제/조절제를 포함하는 중합성 조성물 및 중합 방법, 상기한 중합 방법에 의해 수득가능한 매크로개시제 및 당해 매크로개시제의 중합 방법에 관한 것이다.

#### [0002]

니트록사이드 매개된 유리 라디칼 중합(NMP)은 지난 몇년 동안 집약적인 학술적 및 산업적 연구 과제였다. 예를 들어, 문헌[참조: Hawker et al., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 3831-3838]에는 그래프트 중합체의 나노스코피(nanoscopic) 특성을 고안하는데 있어서의 니트록사이드 매개된 유리 라디칼 중합의 사용이 기재되어 있다. JP 제2003 268027호에는 블록 또는 그래프트 공중합체 제조용으로 유용한 중합성 알콕시아민 개시제가 기재되어 있다.

#### [0003]

NMP의 제어는 니트록사이드를 사용하여 개시 라디칼을 가역적 캡핑시켜 소위 휴지 종(dormant species)을 형성하기 때문이다. 당해 분야는 최근에 문헌[참조: Hawker CJ, Bosman AW, Harth E, Chem. Rev. 101: 3661(2001)]에 의해 검토되었다. 초기 널리 사용되어 쉽게 입수가능한 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디녹실(TEMPO)은 스티렌 및 이의 유도체에서 합당하게 잘 작동하지만, 기타 단량체, 예를 들어, 아크릴레이트의 제어된 중합용으로는 불만족스럽다. 문헌[참조: Marque S, Sobek J, Fischer H, Kramer A, Mesvadba P, Wuhderlich W, Macromolecules 36:3440(2003)]에 기술된 바와 같이, 고도로 입체 장애된 피페라지논, 피페리딘, 또는 7원 또는 8원 각각의 디아제파논으로부터 유도된, 최근 개발된 사이클릭 니트록사이드 또는 관련된 알콕시아민에 의해 우수한 결과가 수득되었다. 다른 부류는 디옥사티아조칸 또는 아조파논 및 아조카논이다. 한편, 광범위한 단량체, 예를 들어, 스티렌, 아크릴레이트 아크릴 아미드, 아크릴로니트릴, 1,3-디엔 또는 말레산 무수물의 성공적인 NMP는 개방-쇄  $\beta$ -하이드리도 니트록사이드, 예를 들어, N-3급 부틸-1-디에틸포스포노-2,2-디메틸프로필니트록사이드, N-3급 부틸-1-소프로필페닐메틸니트록사이드 및 관련 알콕시아민으로 달성되고, 디-3급 부틸-니트록사이드(DTBN)로는 다소 덜 달성된다.

#### [0004]

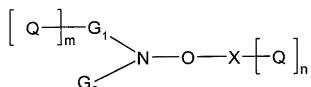
간단한 단독중합체를 제조하는 것 이외에, 보다 복잡한 중합체 구조물의 합성이 가장 관심의 대상이 된다. 다수의 예가 기재되어 있다. 예를 들어, 국제공개공보 제WO 01/02345호 및 제WO 03/004471호에 폴리알킬피페리딘, 폴리알킬피페라지논 및 폴리알킬모르폴리논을 기본으로 하는 다작용성 알콕시아민, 및 복잡

한 중합체 구조물, 예를 들어, 별형(star) 중합체를 제조하는데 있어서의 이들의 용도가 기재되어 있다.

[0005] 그러나, 광범위한 단량체, 예를 들어, 스티렌계, 아크릴계, 메타크릴계 및 디엔형 단량체로부터 출발하여 복잡한 중합체 구조물을 제조하는데 유용한 신규하고 용이하게 입수가능한 알콕시아민 개시제가 여전히 필요하다. 본 발명은, 예를 들어, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 그룹을 포함하는 알콕시아민을 제공한다. 이들 그룹의 통상의 라디칼 중합 또는 공중합은 복잡한 중합체 구조물, 예를 들어, 블록(공)중합체, 콤(comb) (공)중합체, 스타(공)중합체, 수지상(공)중합체 또는 초분지된(공)중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 매크로개시제를 제조한다.

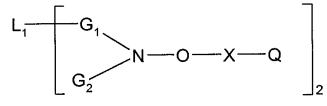
[0006] 본 발명의 한 국면은 화학식 I, II 또는 III의 화합물이다.

### 화학식 I



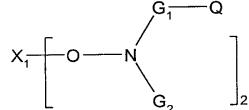
[0007]

### 화학식 II



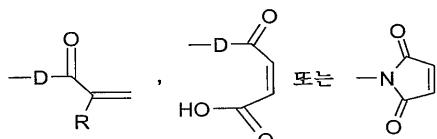
[0008]

### 화학식 III



[0009]

[0010] 상기 화학식 I 내지 III에서,



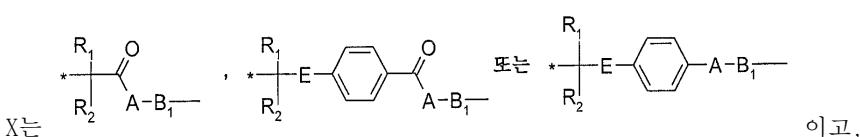
[0011] Q는

이고, 여기서 R은 독립적으로 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬이고, D는 O 또는

NR<sub>3</sub>이고,

[0012] 화학식 I에서, m 및 n은 독립적으로 0 또는 1이고, 둘 중 적어도 하나는 1이고,

[0013] 화학식 I에서, m이 0이고 n이 1인 경우,



[0014] X는 이고,

[0015] 여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

[0016] A는 O 또는 NR<sub>3</sub>이고,

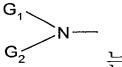
[0017] B<sub>1</sub>은 O 또는 NR<sub>3</sub> 그룹에 의해 차단될 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬렌; 환에 O 및/또는 NR<sub>3</sub> 그룹을 함유할 수 있는 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>사이클로알킬렌; 또는 페닐렌이고, 상기 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬렌 및 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>사이클로알킬렌은 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알콕시, 할로겐 또는 그룹 -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬)에 의해 치환되고, 추가로 -A-B<sub>1</sub>-는 직접 결합일 수 있거나,

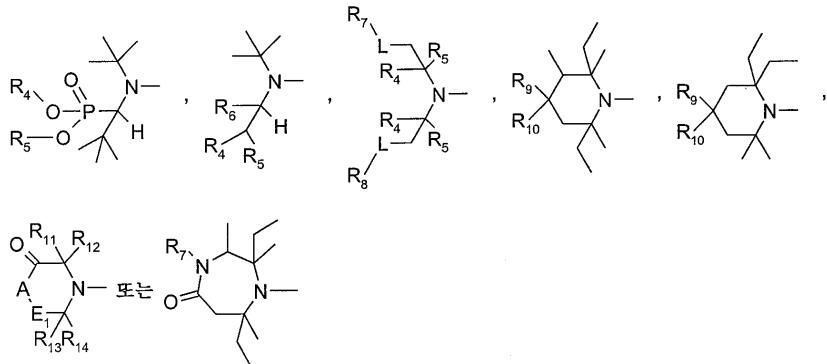
[0018] A가 -O-이고 D가 NR<sub>3</sub>일 경우, B<sub>1</sub>은 직접 결합일 수 있거나,

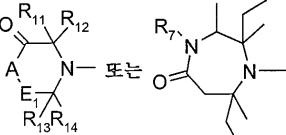
[0019] A가  $NR_3$ 이고 D가 O 또는  $NR_3$ 일 경우,  $B_1$ 은 직접 결합일 수 있고,

[0020] E는 직접 결합 또는  $-C(O)-$  그룹이고,

[0021]  $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 은 독립적으로 H; 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환된  $C_1-C_{18}$ 알킬; 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환된  $C_5-C_7$ 사이클로알킬; 또는 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시,  $C_1-C_8$ 알킬, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환된 페닐이고,

[0022] 그룹  는



[0023]  이고,

[0024] 여기서, A는 상기 정의된 바와 같고,

[0025] A가 O일 경우,  $E_1$ 은  $-CH_2-$ 이고,

[0026] A가  $NR_3$ 일 경우,  $E_1$ 은  $-C(O)-$ ,  $-CH_2-$  또는 직접 결합이고,

[0027]  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 은 독립적으로  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_5-C_7$ 사이클로알킬,  $C_7-C_9$ 페닐알킬 또는 페닐이고,

[0028]  $R_7$  및  $R_8$ 은 독립적으로 H,  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_5-C_7$ 사이클로알킬,  $C_7-C_9$ 페닐알킬 또는  $C_1-C_{18}$ 아실이고,

[0029] L은 직접 결합, O 또는  $NR_7$ 이고,

[0030]  $R_9$  및  $R_{10}$ 은 독립적으로 H 또는  $C_1-C_{18}$ 알콕시이고,

[0031]  $R_9$ 가 H일 경우,  $R_{10}$ 은 추가로  $OH$ ,  $-O-(C_1-C_{18})$ 아실,  $-NR_3-(C_1-C_{18})$ 아실 또는  $N(R_3)_2$ 이거나,

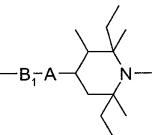
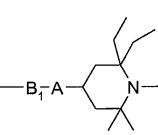
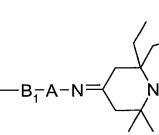
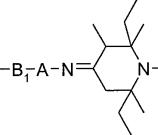
[0032]  $R_9$ 와  $R_{10}$ 은 이들이 결합된 C 원자와 함께 사이클릭 케탈 그룹  또는 을 형성하고, 여기서, k는 0, 1 또는 2이고,  $R_{15}$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $-CH_2-OH$  또는  $-CH_2-O-(C_1-C_{18})$ 아실이거나,

[0033]  $R_9$  및  $R_{10}$ 은 함께 그룹  $=O$  또는  $=N-A-R_7$ 을 형성하고,

[0034]  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  및  $R_{14}$ 는 서로 독립적으로  $C_1-C_4$ 알킬이고,

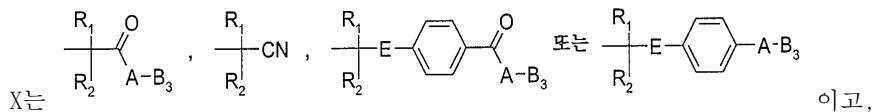
[0035] 화학식 I에서, m이 1이고 n이 1일 경우,

[0036] X는 상기 정의된 바와 같고,

[0037] 그룹  는  ,  ,  또는  이고,

여기서, A 및  $B_1$ 은 상기 정의된 바와 같고,

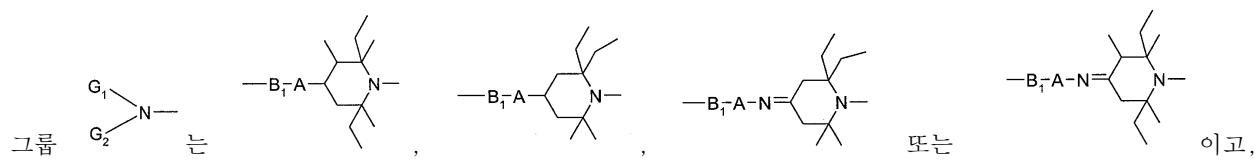
[0038] 화학식 I에서, m이 1이고 n이 0일 경우,



[0040] 여기서, A는 O, NR<sub>3</sub> 또는 직접 결합이고,

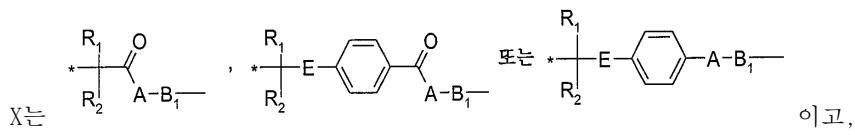
[0041] E, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 상기 정의된 바와 같고,

[0042] B<sub>3</sub>은 H; O 또는 NR<sub>3</sub> 그룹에 의해 차단될 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬; 환에 O 및/또는 NR<sub>3</sub> 그룹을 함유할 수 있는 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>사이클로알킬; 또는 페닐이고, 상기 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬 및 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>사이클로알킬은 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알콕시, 할로겐, 그룹 -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬) 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시에 의해 치환되고,



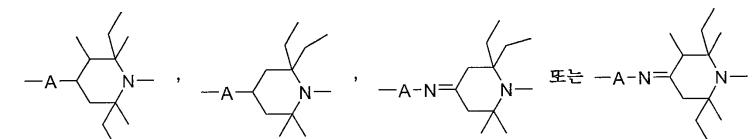
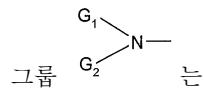
여기서, A 및 B<sub>1</sub>은 상기 정의된 바와 같고,

[0044] 화학식 II에서,



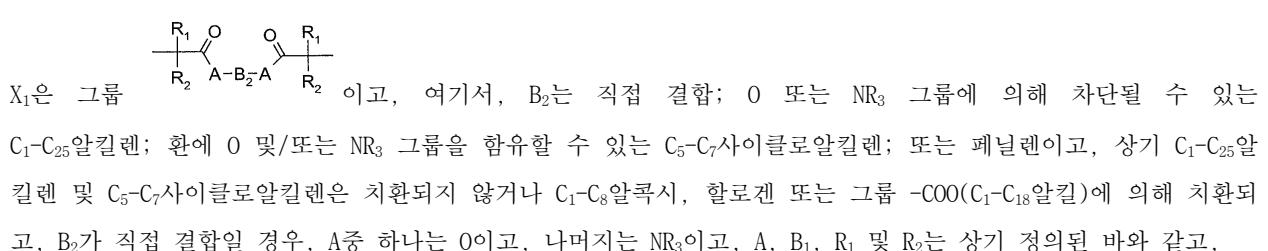
[0046] 여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

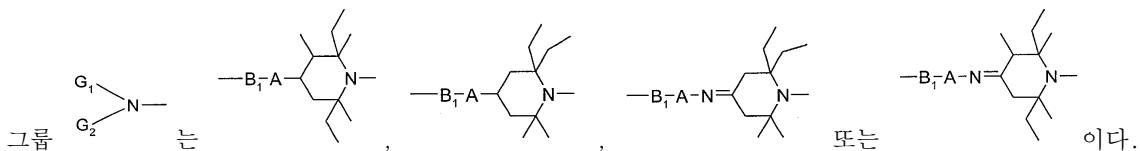
[0047] A, B<sub>1</sub>, E, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 상기 정의된 바와 같고,



[0050] L<sub>1</sub>은 탄소수 2 내지 18의 지방족 디카복실산, 방향족 디카복실산, 또는 지방족-방향족 디카복실산으로부터 유도되는 2가 그룹이고,

[0051] 화학식 III에서,





[0054]  $C_1-C_{18}$ 알킬은 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필,  $n$ -부틸, 2급 부틸, 이소부틸, 3급 부틸, 2-에틸부틸,  $n$ -펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸,  $n$ -헥실, 1-메틸헥실,  $n$ -헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸,  $n$ -옥틸, 2-에틸헥실, 1,1,3-트리메틸헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 또는 옥타데실이다.

[0055]  $C_1-C_{25}$ 알킬렌은 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 예를 들어, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 데카메틸렌, 도데카메틸렌, 옥타데카메틸렌 또는 에이코사메틸렌이다.  $C_1-C_{12}$ 알킬렌, 특히  $C_1-C_8$ 알킬렌이 바람직하다.

[0056] 0 또는  $NR_3$  그룹으로 차단될 수 있는  $C_1-C_{25}$ 알킬렌은, 예를 들어,  $-CH_2-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-NH-CH_2-$ ,  $-CH_2-N(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2-$ ,  $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2-$  또는  $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2-$ 이다.

[0057]  $C_5-C_7$ 사이클로알킬렌은 2개의 유리 전자가 및 하나 이상의 환 단위를 갖는 포화된 탄화수소 그룹이고, 통상적으로 사이클로펜틸렌, 사이클로헥실렌 또는 사이클로헵틸렌이다. 사이클로헥실렌이 바람직하다.

[0058] 환에 0 및/또는  $NR_3$  그룹을 함유할 수 있는  $C_5-C_7$ 사이클로알킬렌은, 예를 들어, 그룹 , , ,  또는 이다.

[0059] 탄소수 8 이하의 알콕시는 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 프로포록시, 이소프로포록시,  $n$ -부톡시, 이소부톡시, 펜톡시, 이소펜톡시, 헥톡시, 헵톡시 또는 옥톡시이다.

[0060] 할로겐은 통상적으로 클로로, 브로모 또는 요오도이다. 클로로가 바람직하다.

[0061]  $C_5-C_7$ 사이클로알킬은 사이클로펜틸, 사이클로헥실 또는 사이클로헵틸이다.

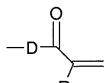
[0062] 치환되지 않거나 페닐 잔기에서 1 내지 3개의  $C_1-C_4$ 알킬로 치환된  $C_7-C_9$ 페닐알킬은 통상적으로 벤질,  $\alpha$ -메틸벤질,  $\alpha, \alpha$ -디메틸벤질, 2-페닐에틸, 2-메틸벤질, 3-메틸벤질, 4-메틸벤질, 2,4-디메틸벤질, 2,6-디메틸벤질 또는 4-3급 부틸벤질이다. 벤질이 바람직하다.

[0063]  $C_1-C_{18}$ 아실은, 예를 들어, 벤조일 또는  $C_1-C_{18}$ 알카노일이다. 탄소수 18 이하의 알카노일은 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 통상적으로 포르밀, 아세틸, 프로피오닐, 부타노일, 펜타노일, 헥사노일, 헵타노일, 옥타노일, 노나노일, 데카노일, 운데카노일, 도데카노일, 트리데카노일, 테트라데카노일, 펜타데카노일, 헥사데카노일, 헵타데카노일 또는 옥타데카노일이다. 탄소수 2 내지 12, 예를 들어 2 내지 6의 알카노일이 바람직하다. 아세틸이 특히 바람직하다.

[0064] 탄소수 2 내지 18의 지방족 디카복실산으로부터 유도되는 2가 그룹은, 예를 들어, 옥살산, 말론산, 디메틸말론산, 석신산, 피렐산, 아디프산, 트리메틸아디프산, 세박산, 아젤라산 및 이량체성 산(불포화 지방족 카복실산, 예를 들어, 올레산의 이량체화 생성물), 알킬화 말론산 및 석신산, 예를 들어, 옥타데실석신산으로부터 유도된다.

[0065] 탄소수 2 내지 18의 지방족 카복실산으로부터 유도되는 2가 그룹은, 예를 들어, 테레프탈산, 이소프탈산,  $o$ -프탈산 및 1,3-, 1,4-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌디카복실산, 4,4'-디페닐디카복실산, 4,4'-디페닐설폰디카복실산, 4,4'-벤조페논디카복실산, 1,1,3-트리메틸-5-카복실-3-( $p$ -카복시페닐)인단, 4,4'-디페닐 에테르 디카복실산, 비스- $p$ -(카복실페닐)메탄 또는 비스- $p$ -(카복시페닐)에탄으로부터 유도된다.

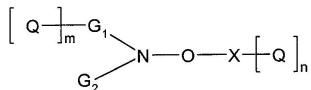
[0066] 예를 들어, 화학식 I, II 또는 III의 화합물에서,



[0067] Q는  $\begin{array}{c} \text{---D} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ 이고, 여기서 R은 독립적으로 H 또는  $\text{C}_1\text{---C}_4$ 알킬이고, D는 O 또는  $\text{NR}_3$ 이다.

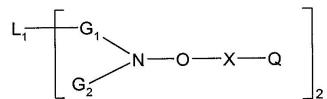
[0068] 특정 양태에서, 당해 화합물은 화학식 I, II 또는 III의 화합물이다.

[0069] 화학식 I



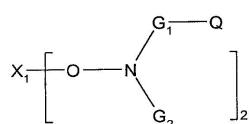
[0070]

[0071] 화학식 II



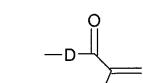
[0072]

[0073] 화학식 III



[0074]

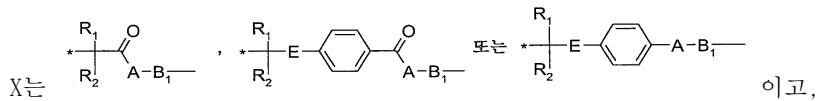
[0075] 상기 화학식 I 내지 III에서,



[0076] Q는  $\begin{array}{c} \text{---D} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ 이고, 여기서 R은 독립적으로 H 또는  $\text{C}_1\text{---C}_4$ 알킬이고, D는 O 또는  $\text{NR}_3$ 이고,

[0077] 화학식 I에서, m 및 n은 독립적으로 0 또는 1이고, 둘 중 적어도 하나는 1이고,

[0078] 화학식 I에서, m이 0이고 n이 1인 경우,



[0079] X는 이고,

[0080] 여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

[0081] A는 O 또는  $\text{NR}_3$ 이고,

[0082]  $\text{B}_1$ 은 O 또는  $\text{NR}_3$  그룹에 의해 차단될 수 있는  $\text{C}_1\text{---C}_{25}$ 알킬렌; 환에 O 및/또는  $\text{NR}_3$  그룹을 함유할 수 있는  $\text{C}_5\text{---C}_7$ 사이클로알킬렌; 또는 페닐렌이고, 상기  $\text{C}_1\text{---C}_{25}$ 알킬렌 및  $\text{C}_5\text{---C}_7$ 사이클로알킬렌은 치환되지 않거나  $\text{C}_1\text{---C}_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{---C}_{18}$ 알킬)에 의해 치환되고, 추가로  $-\text{A}-\text{B}_1-$ 는 직접 결합일 수 있거나,

[0083] A가  $-0-$ 이고 D가  $\text{NR}_3$ 일 경우,  $\text{B}_1$ 은 직접 결합일 수 있거나,

[0084] A가  $\text{NR}_3$ 이고 D가 O 또는  $\text{NR}_3$ 일 경우,  $\text{B}_1$ 은 직접 결합일 수 있고,

[0085] E는 직접 결합 또는  $-\text{C}(\text{O})-$  그룹이고,

[0086]  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  및  $\text{R}_3$ 은 독립적으로 H; 치환되지 않거나  $\text{C}_1\text{---C}_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{---C}_{18}$ 알킬)에 의해 치환된  $\text{C}_1\text{---C}_{18}$ 알킬; 치환되지 않거나  $\text{C}_1\text{---C}_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{---C}_{18}$ 알킬)에 의해 치환된  $\text{C}_5\text{---C}_7$ 사이클로알킬; 또는 치환되지 않거나  $\text{C}_1\text{---C}_8$ 알콕시,  $\text{C}_1\text{---C}_8$ 알킬, 할로겐 또는 그룹  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{---C}_{18}$ 알킬)에 의해 치환된 페닐이고,

$$\begin{array}{c}
 G_1 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 G_2 \quad N \quad \dots
 \end{array}$$

Chemical structures of the three types of compounds:

- 1.  $R_9$  and  $R_{10}$  are branched alkyl groups.
- 2.  $R_9$  and  $R_{10}$  are branched alkyl groups.
- 3. A general structure for the third type:  $O R_{11} R_{12}$  is attached to a carbon atom which is also bonded to  $A$ ,  $E_1$ ,  $R_{13}$ , and  $R_{14}$ . This carbon atom is further bonded to an  $N$  atom, which is part of a  $N(R_7)C(=O)R_8$  group.

이고,

여기서, A는 상기 정의된 바와 같고,

A가 0일 경우,  $E_1$ 은  $-\text{CH}_2-$ 이고,

A가  $\text{NR}_3$ 일 경우,  $E_1$ 은  $-\text{C}(0)-$ ,  $-\text{CH}_2-$  또는 직접 결합이고,

$R_7$ 은 H,  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_5-C_7$ 사이클로알킬,  $C_7-C_9$ 페닐알킬 또는  $C_1-C_{18}$ 아실이고,

$R_9$  및  $R_{10}$ 은 독립적으로  $H$  또는  $C_1-C_{18}$ 일 족시이고,

$R_9$ 가 H일 경우,  $R_{10}$ 은 추가로 OH,  $-O-(C_1-C_{18})$ 아실,  $-NR_3-(C_1-C_{18})$ 아실 또는  $N(R_3)_2$ 이거나,

$R_9$ 와  $R_{10}$ 은 이들이 결합된 C 원자와 함께 사이클릭 케탈 그룹  $(R_{15})_k$  

또는  $(R_{15})_k$  

을 형성하고, 여기서,  $k$  는 0, 1 또는 2이고,  $R_{15}$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $-CH_2-OH$  또는  $-CH_2-O-(C_1-C_{18})$ 아실이거나,

$R_9$  및  $R_{10}$ 을 함께 그룹  $\equiv 0$  또는  $\equiv N-A-R_7$ 을 형성하고.

$R_{11}, R_{12}, R_{13}$  및  $R_{14}$ 는 서로 독립적으로  $C_1-C_4$  알킬이고,

화학식 [에서, ㅁ이 1이고 ㅂ이 1일 경우,

X는 상기 정의된 바와 같고.

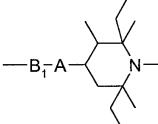
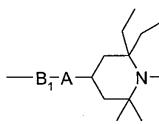
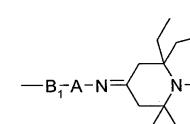
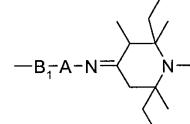
그룹  $G_1$   $G_2$  는  $-B_1-A-$  는  $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ -B_1-A-\text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$  ,  $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ -B_1-A-\text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$  ,  $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ -B_1-A-\text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$  또는  $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ -B_1-A-\text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$  이고, 여기서,  $A$  및  $B_1$ 은 상기 정의된 바와 같고,

화학식 [에서  $m$ 이 1이고  $n$ 이 0일 경우]

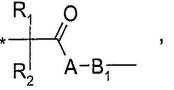
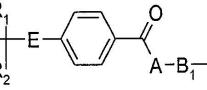
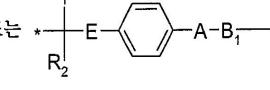
여기서, A는 0,  $NR_3$  또는 직접 결합이고,

$E$ ,  $R_1$  및  $R_2$ 는 상기 정의된 바와 같고,

$B_3$ 은 H, O 또는  $NR_3$  그룹에 의해 차단될 수 있는  $C_1-C_{25}$ 알킬; 환에 O 및/또는  $NR_3$  그룹을 함유할 수 있는  $C_5-C_7$ 사이클로알킬; 또는 페닐이고, 상기  $C_1-C_{25}$ 알킬 및  $C_5-C_7$ 사이클로알킬은 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시, 할로겐, 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬) 또는  $C_1-C_{18}$ 알콕시에 의해 치환되고,

[0106] 그룹  는  ,  ,  또는  이고, 여기서, A 및 B<sub>1</sub>은 상기 정의된 바와 같고,

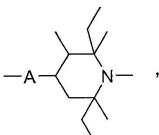
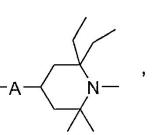
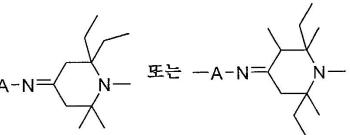
[0107] 화학식 II에서,

[0108] X는  ,  또는  이고,

[0109] 여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

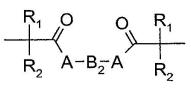
[0110] A, B<sub>1</sub>, E, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 상기 정의된 바와 같고,

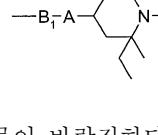
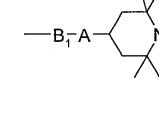
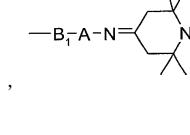
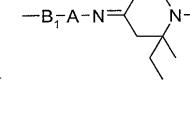
[0111] 그룹  는

[0112]  ,  ,  또는  이고, 여기서 A는 상기 정의된 바와 같고,

[0113] L<sub>1</sub>은 탄소수 2 내지 18의 지방족 디카복실산, 방향족 디카복실산 또는 지방족-방향족 디카복실산으로부터 유도되는 2가 그룹이고,

[0114] 화학식 III에서,

[0115] X<sub>1</sub>은 그룹  이고, 여기서, B<sub>2</sub>는 직접 결합; O 또는 NR<sub>3</sub> 그룹에 의해 차단될 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬렌; 환에 O 및/또는 NR<sub>3</sub> 그룹을 함유할 수 있는 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>사이클로알킬렌; 또는 페닐렌이고, 상기 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬렌 및 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>사이클로알킬렌은 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알콕시, 할로겐 또는 그룹 -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬)에 의해 치환되고, B<sub>2</sub>가 직접 결합일 경우, A중 하나는 O이고, 나머지는 NR<sub>3</sub>이고, A, B<sub>1</sub>, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 상기 정의된 바와 같고,

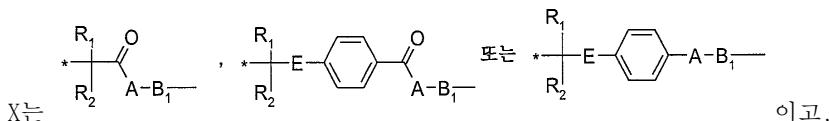
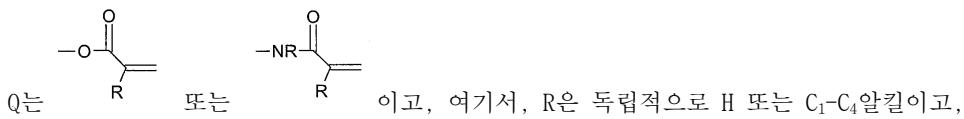
[0116] 그룹  는  ,  ,  또는  이다.

[0117] 화학식 Ia의 화합물이 바람직하다.

### 화학식 Ia

[0118] 그룹  -O-X-Q

[0119] 상기 화학식 Ia에서,



[0122] 여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

[0123] A는 O 또는 NR<sub>3</sub>이고,

[0124] B<sub>1</sub>은 O 또는 NR<sub>3</sub> 그룹에 의해 차단될 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬렌; 환에 O 및/또는 NR<sub>3</sub> 그룹을 함유할 수 있는 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>사이클로알킬렌; 또는 페닐렌이고, 상기 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬렌 및 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>사이클로알킬렌은 치환되지 않거나 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알콕시, 할로겐 또는 그룹 -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬)에 의해 치환되고, 추가로 -A-B<sub>1</sub>-는 직접 결합일 수 있거나,

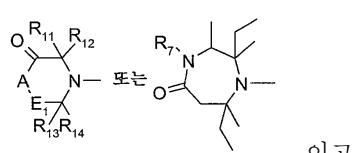
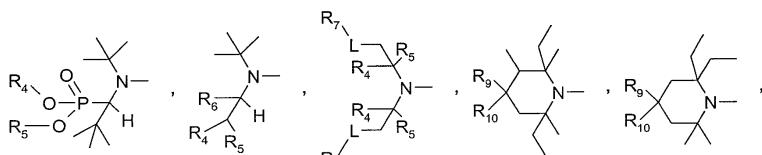
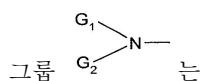
[0125] A가 -O-이고 D가 NR<sub>3</sub>일 경우, B<sub>1</sub>은 직접 결합일 수 있거나,

[0126] A가 NR<sub>3</sub>이고 D가 O 또는 NR<sub>3</sub>일 경우, B<sub>1</sub>은 직접 결합일 수 있고,

[0127] E는 직접 결합이고,

[0128] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이고,

[0129] R<sub>3</sub>은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>사이클로알킬 또는 페닐이고,



[0133] 여기서, A는 상기 정의된 바와 같고,

[0134] A가 O일 경우, E<sub>1</sub>은 -CH<sub>2</sub>-이고,

[0135] A가 NR<sub>3</sub>일 경우, E<sub>1</sub>은 -C(O)-, -CH<sub>2</sub>- 또는 직접 결합이고,

[0136] R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 메틸이고,

[0137] R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 독립적으로 H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>사이클로알킬, 벤질 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>아실이고,

[0138] L은 직접 결합, O 또는 NR<sub>7</sub>이고,

[0139] R<sub>9</sub> 및 R<sub>10</sub>은 독립적으로 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시이고,

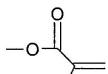
[0140] R<sub>9</sub>가 H일 경우, R<sub>10</sub>은 추가로 OH, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)아실, -NR<sub>3</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)아실 또는 N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O]거나,

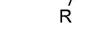
[0141]  $R_9$ 와  $R_{10}$ 은 이들이 결합된 C 원자와 함께 사이클릭 케탈 그룹  $(R_{15})^k$  또는  $(R_{15})^k$ 

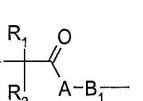
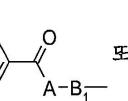
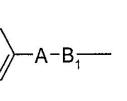
을 형성하고, 여기서,  $k$ 는 0, 1 또는 2이고,  $R_{15}$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $-CH_2-OH$  또는  $-CH_2-O-(C_1-C_{18})$ 아실이거나,

[0142]  $R_9$  및  $R_{10}$ 은 함께 그룹  $=O$  또는  $=N-A-R_7$ 을 형성하고,

[0143]  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  및  $R_{14}$ 는 서로 독립적으로  $C_1-C_4$ 알킬이다.



[0144] 예를 들어, Q가 이고, 여기서, R은 H 또는  $C_1-C_4$ 알킬이고,

[0145] X가  ,  또는 

이고,

[0146] 여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

[0147] A는 O 또는  $NR_3$ 이고,

[0148]  $B_1$ 은 O 또는  $NR_3$  그룹에 의해 차단될 수 있는  $C_1-C_{25}$ 알킬렌; 환에 O 및/또는  $NR_3$  그룹을 함유할 수 있는  $C_5-C_7$ 사이클로알킬렌; 또는 페닐렌이고, 상기  $C_1-C_{25}$ 알킬렌 및  $C_5-C_7$ 사이클로알킬렌은 치환되지 않거나  $C_1-C_8$ 알콕시, 할로겐 또는 그룹  $-COO(C_1-C_{18}$ 알킬)에 의해 치환되고, 추가로  $-A-B_1-$ 는 직접 결합일 수 있거나,

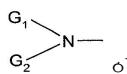
[0149] A가  $-O-$ 이고 D가  $NR_3$ 일 경우,  $B_1$ 은 직접 결합일 수 있거나,

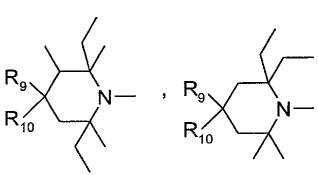
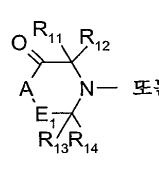
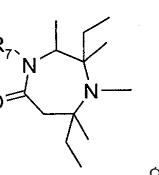
[0150] A가  $NR_3$ 이고 D가 O 또는  $NR_3$ 일 경우,  $B_1$ 은 직접 결합일 수 있고,

[0151] E는 직접 결합이고,

[0152]  $R_1$  및  $R_2$ 는 H 또는  $CH_3$ 이고,

[0153]  $R_3$ 은 H,  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_5-C_6$ 사이클로알킬 또는 페닐이고,

[0154] 그룹  이

[0155]  ,  ,  또는 

이고,

[0156] 여기서, A는 상기 정의된 바와 같고,

[0157] A가 O일 경우,  $E_1$ 은  $-CH_2-$ 이고,

[0158] A가  $NR_3$ 일 경우,  $E_1$ 은  $-C(O)-$ ,  $-CH_2-$  또는 직접 결합이고,

[0159]  $R_7$ 은 H,  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_5-C_7$ 사이클로알킬, 벤질 또는  $C_1-C_{18}$ 아실이고,

[0160]  $R_9$  및  $R_{10}$ 은 독립적으로 H 또는  $C_1-C_{18}$ 알콕시이고,

[0161]  $R_9$ 가 H일 경우,  $R_{10}$ 은 추가로 OH,  $-O-(C_1-C_{18})$ 아실,  $-NR_3-(C_1-C_{18})$ 아실 또는  $N(R_3)_2$ 이고거나,

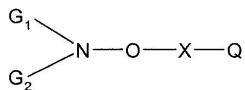
[0162]  $R_9$ 와  $R_{10}$ 은 이들이 결합된 C 원자와 함께 사이클릭 케탈 그룹  $(R_{15})^k$ - 또는  $(R_{15})^k$ -

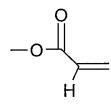
을 형성하고, 여기서,  $k$ 는 0, 1 또는 2이고,  $R_{15}$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $-CH_2-OH$  또는  $-CH_2-O-(C_1-C_{18})$ 아실이거나,

[0163]  $R_9$  및  $R_{10}$ 은 함께 그룹  $=O$  또는  $=N-O-R_7$ 을 형성하고,

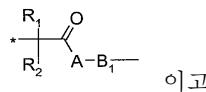
[0164]  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  및  $R_{14}$ 는 서로 독립적으로  $C_1-C_4$ 알킬인 화학식 Ia의 화합물이 바람직하다:

[0165] 화학식 Ia



[0166]  $Q$ 가 

이고,

[0168]  $X$ 가 

이고,

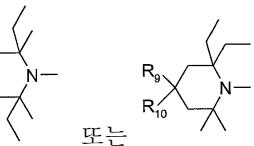
[0169] 여기서, \*는  $X$ 가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

[0170]  $A$ 는  $O$  또는  $NR_3$ 이고,

[0171]  $B_1$ 은  $C_1-C_{18}$ 알킬렌 또는 페닐렌이고,

[0172]  $R_1$  및  $R_2$ 는  $H$  또는  $CH_3$ 이고,

[0173]  $R_3$ 은  $H$ ,  $C_1-C_4$ 알킬 또는 페닐이고,

[0174] 그룹  $\begin{array}{c} G_1 \\ | \\ N— \\ | \\ G_2 \end{array}$ 이고, 또는 

[0175] 여기서,  $R_9$  및  $R_{10}$ 은 독립적으로  $H$  또는  $C_1-C_{18}$ 알콕시이고,

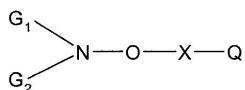
[0176]  $R_9$ 가  $H$ 일 경우,  $R_{10}$ 은 추가로  $OH$ ,  $-O-(C_1-C_{18})$ 아실,  $-NR_3-(C_1-C_{18})$ 아실 또는  $N(R_3)_2$ 이고거나,

[0177]  $R_9$ 와  $R_{10}$ 은 이들이 결합된 C 원자와 함께 사이클릭 케탈 그룹  $(R_{15})^k$ - 또는  $(R_{15})^k$ -

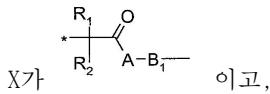
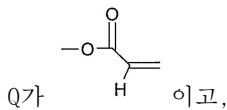
을 형성하고, 여기서,  $k$ 는 0, 1 또는 2이고,  $R_{15}$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $-CH_2-OH$  또는  $-CH_2-O-(C_1-C_{18})$ 아실이거나,

[0178]  $R_9$  및  $R_{10}$ 은 함께 그룹  $=O$  또는  $=N-O-R_7$ 을 형성하는 화학식 Ia의 화합물이 특히 바람직하다:

[0179] 화학식 Ia



[0180]



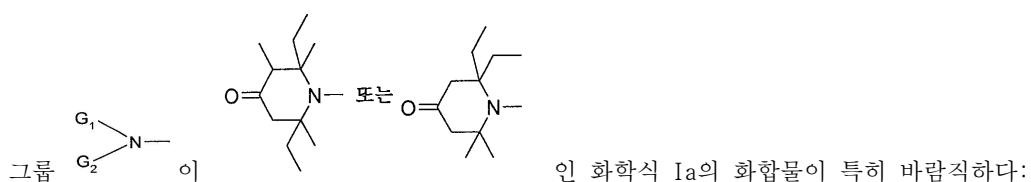
[0183] 여기서, \*는 X가 산소원자에 결합된 경우를 나타내고,

[0184] A는 O 또는 NR<sub>3</sub>이고,

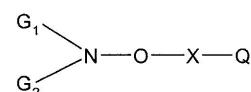
[0185] B<sub>1</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬렌 또는 폐닐렌이고,

[0186] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이고,

[0187] R<sub>3</sub>은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬 또는 폐닐이고,



[0189] 화학식 Ia



[0191] 특별한 개개 화합물은 다음과 같다:

[0192] a) 아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐옥시]-에틸 에스테르,

[0193] b) 아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐옥시]-에틸 에스테르,

[0194] c) 아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-2-메틸-프로피오닐아미노]-에틸 에스테르,

[0195] d) 아크릴산 1-(1-{6-[2-(4-아크릴로일옥시)-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐아미노}-헥실카바모일)-에톡시)-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일 에스테르,

[0196] e) 2-메틸-아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-에틸 에스테르,

[0197] f) 아크릴산 2-[2-(4-3급 부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸-3-옥소-피페라진-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-에틸 에스테르,

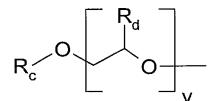
[0198] g) 아크릴산 2-(2-{N-3급 부틸-N-[1-(디에톡시-포스포릴)-2,2-디메틸-프로필]-아미노옥시}-프로피오닐아미노)-에틸 에스테르,

[0199] h) 아크릴산 2-[2-(4-아크릴로일옥시)-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-에틸 에스테르,

[0200] i) 테레프탈산  
비스-{1-[1-(2-아크릴로일옥시)-에틸카바모일)-에톡시]-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일} 에스테르,

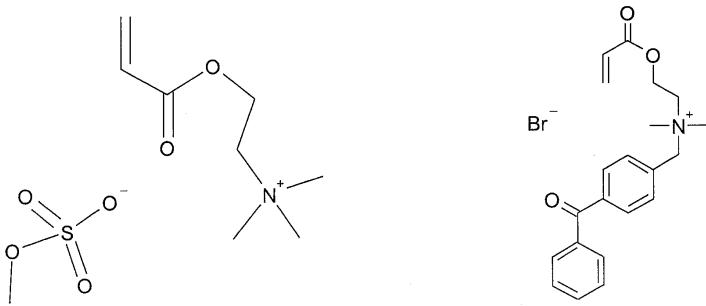
[0201] j) 2-메틸-아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐옥시]-에틸 에스테르,

- [0202] k) 2-메틸-아크릴산 1-[1-(2-아크릴로일옥시-에톡시카보닐)-에톡시]-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일 에스테르,
- [0203] 1) 아크릴산 2-[2-(4-아크릴로일옥시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐옥시]-에틸 에스테르 또는
- [0204] m) 아크릴산 2-{(2-아크릴로일옥시-에틸)-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐]-아미노}-에틸 에스테르.
- [0205] 본 발명의 화합물은 모든 에틸렌성 불포화 결합 및  $-O-N^+$  그룹을 갖는다. 따라서, 이들은 통상의 라디칼 중합 공정에서, 바람직하게는 추가의 에틸렌성 불포화 단량체와 함께 단량체로서 및 조절 라디칼 중합 공정에서 개시제/조절제로서 사용될 수 있다.
- [0206] 두 공정은 서로 독립적으로 또는 연속적 방식으로 수행될 수 있다.
- [0207] 본 발명의 화합물이 제어된 중합법에 사용될 경우, 생성되는 중합체 또는 공중합체의 다분산성 지수는 통상적으로 1.0 내지 2.0, 바람직하게는 1.1 내지 1.7, 특히 1.1 내지 1.5이다.
- [0208] 본 발명의 추가의 국면은 a) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체, b) 라디칼 중합 개시제 및 c) 상기한 바와 같은 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 포함하는 중합성 조성물이다.
- [0209] 성분 (a)인 에틸렌성 불포화 단량체는 각종 단량체로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 이소프렌, 1,3-부타디엔,  $\alpha$ -C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>알켄, 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌 p-3급 부틸-스티렌 또는 화학식 CH<sub>2</sub>=C(R<sub>a</sub>)-(C=Z)-R<sub>b</sub>의 화합물이고, 여기서, R<sub>a</sub>는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬이고, R<sub>b</sub>는 NH<sub>2</sub>, O<sup>-</sup>(Me<sup>+</sup>), 치환되지 않은 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시, 하나 이상의 N 및/또는 O 원자에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>알콕시, 또는 하이드록시-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시, 치환되지 않은 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬아미노, 디(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬)아미노, 하이드록시-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬아미노 또는 하이드록시-치환된 디(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬)아미노, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 또는 -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>An<sup>-</sup>이고, An<sup>-</sup>는 1가 유기 또는 무기산의 음이온이고, Me는 1가 금속 원자 또는 암모늄 이온이고, Z는 산소 또는 황이다.

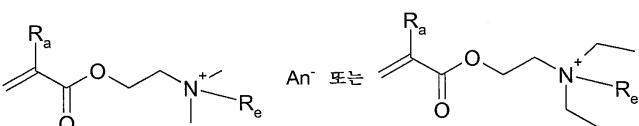


- [0210] 하나 이상의 O 원자에 의해 차단된 C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>알콕시로서의 R<sub>a</sub>의 예는 화학식 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬, 페닐, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬에 의해 치환된 페닐이고, R<sub>d</sub>는 수소 또는 메틸이고, v는 1 내지 50이다. 이들 단량체들은, 예를 들어, 상응하는 알콕실화 알콜 또는 페놀의 아실화에 의해 비이온성 계면활성제로부터 유도된다. 반복 단위는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다.

- [0211] 적합한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체의 추가의 예는 다음과 같다:



- [0212]



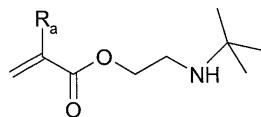
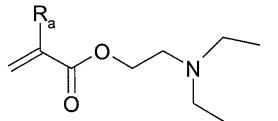
- [0213]

[0214] 상기 화학식에서,

[0215]  $\text{An}^-$  및  $\text{R}_a$ 는 상기 정의된 바와 같고,

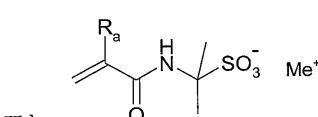
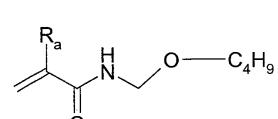
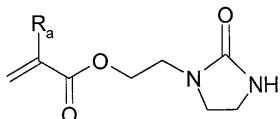
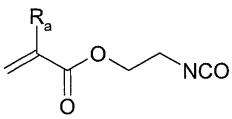
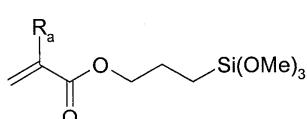
[0216]  $\text{R}_e$ 는 메틸, 벤질 또는 벤조일벤질이다.

[0217]  $\text{An}^-$ 는 바람직하게는  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  또는  $\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{CH}_3$ 이다.



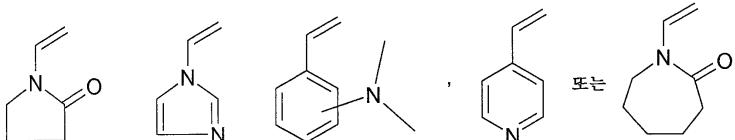
[0218] 추가의 아크릴레이트

단량체는



또는

이고, 여기서  $\text{Me}^+$ 는 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온이다.



[0219] 아크릴레이트 이외의 적합한 단량체의 예는  
이다.

[0220] 바람직하게는  $\text{R}_a$ 는 수소 또는 메틸이고,  $\text{R}_b$ 는  $\text{NH}_2$ , 글리시딜, 치환되지 않거나 하이드록시로 치환된  $\text{C}_1-\text{C}_4$ 알콕시, 치환되지 않은  $\text{C}_1-\text{C}_4$ 알킬아미노, 디( $\text{C}_1-\text{C}_4$ 알킬)아미노, 하이드록시-치환된  $\text{C}_1-\text{C}_4$ 알킬아미노 또는 하이드록시-치환된 디( $\text{C}_1-\text{C}_4$ 알킬)아미노이고,  $Z$ 는 산소이다.

[0221] 예를 들어, 에틸렌성 불포화 단량체는 에틸렌, 프로필렌,  $n$ -부틸렌,  $i$ -이소부틸렌, 스티렌, 치환된 스티렌, 공액 디엔, 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴산 에스테르, (알킬)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할라이드 및 비닐리텐 할라이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0222] 예를 들어, 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌, 치환된 스티렌, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 3급 부틸아크릴레이트, 하이드록시에틸아크릴레이트, 하이드록시프로필아크릴레이트, 디메틸아미노에틸아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 디메틸아미노프로필-메타크릴아미드이다.

[0223] 매우 적합한 단량체는, 예를 들어, 스티렌, 아크릴산 또는 메타크릴산의  $\text{C}_1-\text{C}_8$ 알킬에스테르, 예를 들어,  $n$ -부틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴, 특히 스티렌, 아크릴로니트릴 및  $n$ -부틸아크릴레이트이다.

[0224] 상기한 단량체의 혼합물, 특히 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/부틸아크릴레이트, 스티렌/메틸메타크릴레이트 및 스티렌/부틸메타크릴레이트도 사용할 수 있다.

[0225] 에틸렌성 불포화 단량체가 화학식  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ 의 화합물이고, 여기서  $Z$ 는 0 또는 S이고,  $\text{R}_a$ 는 수소 또는  $\text{C}_1-\text{C}_4$ 알킬이고,  $\text{R}_b$ 는  $\text{NH}_2$ ,  $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ , 글리시딜, 치환되지 않은  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ 알콕시, 하나 이상의 N 및/또는 O 원자에 의해

차단된  $C_2-C_{100}$ 알콕시, 하이드록시-치환된  $C_1-C_{18}$ 알콕시, 치환되지 않은  $C_1-C_{18}$ 알킬아미노, 디( $C_1-C_{18}$ 알킬)아미노, 하이드록시-치환된  $C_1-C_{18}$ 알킬아미노 또는 하이드록시-치환된 디( $C_1-C_{18}$ 알킬)아미노,  $-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$  또는  $-O-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_2An^-$ 이고,  $An^-$ 는 1가 유기 또는 무기 산의 음이온이고,  $Me$ 는 1가 금속 원자 또는 암모늄 이온인 중합성 조성물이 바람직하다.

[0226] 예를 들어, 성분 (b)인 라디칼 중합 개시제는 아조 화합물, 퍼옥사이드, 퍼에스테르 또는 하이드로퍼옥사이드이다.

[0227] 특정의 바람직한 라디칼 개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1'-아조비스(1-사이클로헥산카보니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티르아미드) 이수화물, 2-페닐아조-2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴, 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트, 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판), 2,2'-아조비스( $N,N'$ -디메틸렌이소부티르아미딘), 유리 염기 또는 하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판), 유리 염기 또는 하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스{2-메틸- $N-[1,1-$ 비스(하이드록시메틸)에틸]프로페온아미드} 또는 2,2'-아조비스{2-메틸- $N-[1,1-$ 비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로페온아미드; 아세틸 사이클로헥산 설포닐 퍼옥사이드, 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 3급 아밀 퍼네오데카노에이트, 3급 부틸 퍼네오데카노에이트, 3급 부틸 퍼피발레이트, 3급 아밀퍼피발레이트, 비스(2,4-디클로로벤조일)퍼옥사이드, 디이소노나노일 퍼옥사이드, 디데카노일 퍼옥사이드, 디옥타노일 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 비스(2-메틸벤조일)퍼옥사이드, 디석신산 퍼옥사이드, 디아세틸 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 3급 부틸 퍼 2-에틸헥사노에이트, 비스-(4-클로로벤조일)-퍼옥사이드, 3급 부틸 퍼이소부티레이트, 3급 부틸 퍼말레이네이트, 1,1-비스(3급 부틸퍼옥시)3,5,5-트리메틸사이클로헥산, 1,1-비스(3급 부틸퍼옥시)사이클로헥산, 3급 부틸 퍼옥시 이소프로필 카보네이트, 3급 부틸 퍼이소노나노에이트, 2,5-디메틸헥산 2,5-디벤조에이트, 3급 부틸 퍼아세테이트, 3급 아밀 퍼벤조에이트, 3급 부틸 퍼벤조에이트, 2,2-비스(3급 부틸퍼옥시)부탄, 2,2-비스(3급 부틸퍼옥시)프로판, 디쿠밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디-3급 부틸퍼옥사이드, 3-3급 부틸퍼옥시 3-페닐프탈리드, 디-3급 아밀 퍼옥사이드,  $\alpha, \alpha'$ -비스(3급 부틸퍼옥시 이소프로필)벤젠, 3,5-비스(3급 부틸퍼옥시)-3,5-디메틸 1,2-디옥솔란, 디-3급 부틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디-3급 부틸퍼옥사이드, 3,3,6,6,9,9-헥사메틸 1,2,4,5-테트라옥사 사이클로노난, p-멘тан 하이드로퍼옥사이드, 피난 하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 모노- $\alpha$ -하이드로퍼옥사이드, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드 또는 3급 부틸 하이드로퍼옥사이드이다.

[0228] 본 발명의 추가의 국면은 단량체 또는 단량체/올리고머를 a) 유리 라디칼 개시제 및 b) 상기한 바와 같은 화학식 I, II 또는 III의 화합물의 존재하에 (공)중합시킴을 포함하는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머의 유리 라디칼 중합에 의한 올리고머, 코올리고머, 중합체 또는 공중합체(블록, 랜덤 또는 그래프트)의 제조방법에 관한 것이다.

[0229] 당해 중합은 열 또는 극초단파로부터  $\gamma$ -방사선에 이르는 전자기 방사선을 적용함으로써 수행된다.

[0230] 당해 중합은 일반적으로 대기압하에, 예를 들어, 10분 내지 16시간 동안, 바람직하게는 1 내지 8시간 동안 수행된다.

[0231] 통상적으로, 당해 중합은 가열에 의해 수행되고, 0 내지 160°C, 예를 들어, 20 내지 160°C, 예를 들어, 50 내지 140°C의 온도에서 일어난다.

[0232] 성분 b)의 양은 광범위한 범위내에서 가변적이고, 예를 들어, 모든 에틸렌성 불포화 화합물의 합의 중량을 기준으로 하여, 1 내지 100중량%일 수 있다. 다수의 경우, 10 내지 70중량%가 바람직하다.

[0233] 라디칼 중합 방법은 자체가 공지되어 있고, 유기 용매의 존재하에 또는 물의 존재하에 또는 유기 용매와 물의 혼합물 중에서 별크로 수행될 수 있다. 추가의 공용매 또는 계면활성제, 예를 들어, 글리콜 또는 지방산의 암모늄 염이 존재할 수 있다. 기타 적합한 공용매가 이하 기술된다.

[0234] 유기 용매가 사용될 경우, 적합한 용매 또는 용매의 혼합물은 통상적으로 순수한 일칸(헥산, 햅탄, 옥탄, 이소옥탄), 방향족 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 크실렌), 수소화 탄화수소(클로로벤젠), 알칸올(메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르), 에스테르(에틸 아세테이트, 프로필, 부틸 또는 헥실 아세테이트) 및 에테르(디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르), 아니솔, 3급 부틸-벤젠 또는 이들의 혼합물이다.

- [0235] 상기한 중합이 수행될 경우, 중합체 골격에 다수의  $-O-N<$  그룹이 부착된 중합체 또는 올리고머가 수득된다. 이들 그룹들은 각종 개시 라디칼로부터 출발하는 제어된 라디칼 중합을 중합체 골격에서 수행하는데 사용될 수 있고, 복잡한 중합체 구조물을 수득할 수 있다.
- [0236] 결과적으로, 본 발명의 추가의 국면은 상기한 방법에 의해 수득가능한 중합체 또는 올리고머 매크로개시제이다.
- [0237] 본 발명의 국면은 또한 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 상기한 방법으로 수득가능한 중합체 매크로개시제의 존재하에 중합시킴을 포함하여, 제어된 유리 라디칼 중합(CFRP)에 의해 콤형, 별형, 테퍼상(tappered) 또는 분지된 중합체 또는 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0238] 통상적으로, 당해 중합 방법은 가열에 의해 수행되고, 80 내지 160°C의 온도에서 실시한다.
- [0239] 추가의 국면은 상기한 방법으로 수득가능한 중합체 매크로개시제의 에틸렌성 불포화 단량체 중합용 라디칼 개시제로서의 용도에 관한 것이다.
- [0240] 화학식 I, II 또는 III의 화합물에 대한 정의 및 바람직함은 본 발명의 다른 국면에도 또한 적용된다.
- [0241] 본 발명에 의해 제조된 중합체는 다음과 같은 용도에 유용하다:
- [0242] 접착제, 세제, 분산제, 유화제, 계면활성제, 소포제, 정착제, 부식 억제제, 점도 향상제, 윤활제, 레올로지 개량제, 증점제, 가교결합제, 종이 처리, 수 처리, 전자 재료, 페인트, 퍼복물, 사진, 잉크 재료, 화상용 재료, 고흡수성 물질, 화장품, 해어용 제품, 방부제, 살생제용 재료, 또는 아스팔트, 가죽, 직물, 세라믹 또는 목재용 개질제.
- [0243] 당해 중합이 "리빙" 중합이기 때문에, 실제로 개시될 수 있고, 중지될 수 있다. 또한, 중합체 생성물은 작용성 알콕시아민 그룹을 유지시켜 리빙 상태로 연속 중합시킨다. 따라서, 본 발명의 하나의 양태에서, 제1 단량체가 초기 중합 단계에서 소비되면, 제2 단량체를 가하고 제2 중합 단계에서 제2 블록을 성장하는 중합체 쇄에 형성할 수 있다. 따라서, 동일하거나 상이한 단량체(들)를 사용하여 추가의 중합을 수행하여 다중 블록 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0244] 다음 실시예는 본 발명을 예시한다.
- [0245] 제조 실시예 A1 내지 A13
- [0246] 실시예 A1: 아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐옥시]-에틸 에스테르(화합물 1, 표 1a)
- [0247] A) 아크릴산 2-(2-브로모-프로피오닐옥시)-에틸 에스테르
- [0248] 아크릴산 2-(2-브로모-프로피오닐옥시)-에틸 에스테르의 합성은 문현[참조: *Macromolecules*, 1197, 30, 5192-94]에 기재된 바와 같이 수행된다.
- [0249] B) 화합물 1, 표 1a
- [0250] 1000m1의 툴루엔 중의 99.6g(0.46mol)의 2,6-디에틸-1-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-온(미국 특허 제 6,353,107 B1호, 실시예 2에 기술된 바와 같이 제조), 66.3g(0.46mol)의 CuBr 및 29.4g(0.46mol)의 구리의 교반 용액에 160g(0.92mol)의 N,N,N',N",N"-펜타메틸-디에틸렌트리아민(PMDTA)을 가한다. 이어서, 갈색 혼탁액을 10°C로 냉각시키고, 250m1 툴루엔 중에 용해된 116g(0.46mol)의 아크릴산 2-(2-브로모-프로피오닐옥시)-에틸 에스테르를 온도를 15°C 이하로 유지시키면서 적가한다. 당해 반응 혼합물을 실온에서 12시간 더 교반시킨 다음 여과시킨다. 여액을 물로 세척(3x500m1)한 다음, EDTA 10% 용액으로 세척(3x500m1)하고, NaSO<sub>4</sub>로 건조시키고 증발시킨다. 잔사를 실리카 젤 상에서 헥산-에테르(7:3)를 사용하여 크로마토그래피하여 165g의 표제 화합물을 담황색 오일로서 수득한다.

$C_{20}H_{35}NO_6$ 에 대한 원소분석: 이론치: C 62.31%; H 9.15%; N 3.63%.

실측치: C 62.31%; H 9.28%; N 3.58%.

[0251]

- [0252] 실시예 A2: 아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐옥시]-에틸 에스테르(화합물 2, 표 1a)
- [0253] 42.46g(0.20mol)의 2,6-디에틸-1-옥시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-온, 50.22g(0.20mol)의 아크릴산 2-(2-브로모-프로피오닐옥시)-에틸 에스테르, 28.7g(0.20mol)의 CuBr, 12.7g(0.20)의 구리 및 69.3g(0.40mol)의 PMDTA를 실시예 1B와 유사하게 반응시켜 54.8g의 표제 화합물을 무색 오일로서 수득한다.
- $C_{20}H_{33}NO_6$ 에 대한 원소분석: 이론치 : C 62.64%; H 8.67%; N 3.65%.  
실측치: C 62.32%; H 8.79%; N 3.66%.
- [0254]
- [0255] 실시예 A3: 아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-2-메틸-프로피오닐아미노]-에틸 에스테르(화합물 3, 표 1a)
- [0256] B) 2-브로모-N-(2-하이드록시-에틸)-2-메틸-프로피온아미드
- [0257] 50ml의 테트라하이드로푸란(THF) 중의 12.2g(0.2mol)의 에탄올아민의 교반 용액에 0°C에서 23.0g(0.1mol)의 α-아이소부티릴브로마이드를 가한다. 이어서, 혼합물을 실온에서 12시간 동안 교반시킨 다음, THF를 증발시킨다. 잔사에 20ml의 물과 7g의 NaCl을 가한다. 당해 혼합물을 3급 부틸-메틸 에테르 및 에틸아세테이트 각각 25ml로 추출하고, 추출물을 염수로 세척하고,  $MgSO_4$ 로 건조시키고 증발시켜 19.9g의 표제 화합물을 무색 오일로서 수득한다.
- $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , δ ppm): 7.17 (bs, 1H), 3.76 (t, 2H), 3.46 (m, 2H), 2.79 (bs, 1H), 1.96 (s, 6H).
- [0258]
- C) 2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-N-(2-하이드록시-에틸)-2-메틸-프로피온아미드
- [0259] 에틸아세테이트(50ml) 중의 13.85g(0.066mol)의 2-브로모-N-(2-하이드록시-에틸)-2-메틸-프로피온아미드 및 12.74g(0.06mol)의 2,6-디에틸-1-옥시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-온(미국 특허 제6,353,107 B1호, 실시예 3에 기재된 바와 같이 제조)의 교반된 용액에 아르곤하에 11.8g(0.12mol)의 CuCl을 가한다. 교반된 혼탁액에 온도를 35°C 이하로 유지시키면서 20.8g(0.12mol)의 N,N,N',N",N"-펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDTA)을 적가한다. 당해 혼합물을 실온에서 4시간 동안 더 교반시킨 다음, 여과시킨다. 여액을 물로 세척(3x50ml)한 후, 1% EDTA 용액으로 세척하고,  $MgSO_4$ 로 건조시키고 증발시킨다. 잔사를 실리카 겔 상에서 헥산-에틸아세테이트(1:1 내지 1:3)를 사용하여 크로마토그래피하여 17.5g의 표제 화합물을 무색 오일로서 수득한다.
- $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , δ ppm): 6.87-6.86 (bs, 1H), 3.73 (m, 2H), 3.47-3.41 (m, 2H), 2.85-0.80 (m, 29H).
- [0260]
- D) 화합물 3, 표 1a
- [0261]
- [0262]
- [0263] 아크릴로일클로라이드(1.67g, 0.0185mol)를 툴루엔 30ml 중의 B)에서 제조된 6.22g(0.018mol)의 중간체 및 2.6ml(0.01852mol)의 트리에틸아민의 용액에 40°C 이하에서 적가한다. 추가의 1.2ml의 트리에틸아민 및 0.6ml의 아크릴로일클로라이드를 2.5시간 후에 가한다. 당해 혼합물을 1시간 동안 교반시킨 다음, 물로 세척(4x10ml)하고,  $MgSO_4$ 로 건조시키고 증발시킨다. 잔사를 실리카 겔 상에서 헥산-에틸 아세테이트(2:1)를 사용하여 크로마토그래피하여 6.45g의 표제 화합물을 점성 무색 오일로서 수득한다. MS (APCI): 계산치  $C_{21}H_{36}N_2O_5$  (396.53), 실측치  $M^+=396$ .
- [0264] 실시예 A4: 아크릴산 1-[1-{6-[2-(4-아크릴로일옥시)-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-헥실카바모일}-에톡시)-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일 에스테르(화합물 4, 표 1a)

[0265] 아크릴로일클로라이드(0.27g, 3.0mmol)를 20°C 이하에서 30m1의 에틸 아세테이트 중의 0.98g(1.5mmol)의 2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-N-{6-[2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-헥실}-프로피온아미드(국제공개공보 제W0 03/004471 A1호, 실시예 A3에 기재된 바와 같이 제조) 및 0.3g(3.0mmol)의 트리에틸아민의 용액에 적가한다. 당해 혼합물을 실온에서 12시간 동안 교반시킨 다음, 물로 세척(3x10m1)하고,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 건조시키고 증발시킨다. 잔사를 실리카 상에서 헥산-에틸 아세테이트(3:2)를 사용하여 크로마토그래피하여 0.33g의 표제 화합물을 점성의 담황색 오일로서 수득한다.

MS (APCI): 계산치  $\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_8$  (763.08), 실측치  $M^+=762.55$

[0266] 실시예 5: 2-메틸-아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-에틸 에스테르(화합물 5, 표 1a)

[0267] A) 2-클로로-N-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드

[0268] 에탄올아민(13.45g, 0.22mol)을 21.5m1(0.2mol)의 2-클로로프로피온산 메틸에스테르에 가한다. 실온에서 60시간 동안 정지시킨 후 당해 혼합물을 고화시킨다. 고체를 에틸아세테이트로 분쇄하고, 결정을 여과 제거하고 건조시켜 27.75g의 표제 화합물을 백색 결정으로서 수득한다. 용점: 64°C

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.09 (bs, 1H), 4.44 (q, 1H), 3.76 (t, 2H), 3.48 (m, 2H), 2.79 (bs, 1H), 1.75 (d, 3H).

[0269]

[0270] B) 2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-N-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드

[0271] 30.35g(0.143mol)의 2,6-디에틸-1-옥시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-온, 24.35g(0.157mol)의 2-클로로-N-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드, 28.3g(0.286mol)의  $\text{CuCl}$  및 49.55g(0.286mol)의 PMDTA를 실시예 3B와 유사하게 반응시켜 44.8g의 표제 화합물을 무색 수지로서 수득한다.

[0272]

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 6.80 (bs, 1H), 4.40 (m, 1H), 3.76-0.90 (m, 30H).

[0273]

C) 화합물 5, 표 1a

[0274]

15.76g(0.024mol)의 2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-N-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드, 3.0g(0.028mol)의 메타크릴로일-클로라이드 및 4.2m1의 트리에틸아민을 실시예 3C와 유사하게 반응시켜 6.08g의 표제 화합물을 무색 수지로서 수득한다.

[0275]

MS (APCI): 계산치  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5$  (396.53), 실측치  $M^+=396$ .

[0276]

실시예 6: 아크릴산 2-[2-(4-3급 부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸-3-옥소-피페라진-1-일옥시)-프로피오닐아미노]-에틸 에스테르(화합물 6, 표 1a)

[0277]

A) 2-(4-3급 부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸-3-옥소-피페라진-1-일옥시)-N-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드

[0278]

실시예 3B와 유사하게 5.0g(0.033mol)의 2-클로로-N-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드, 10.4g(0.033mol)의 PMDETA, 5.94g(0.06mol)의  $\text{CuCl}$  및 7.66g(0.03mol)의 1-3급 부틸-3,3-디에틸-4-옥시-5,5-디메틸-피페라진-2-온(미국 특허 제6,479,608 B1호에 기재된 바와 같이 제조)을 반응시켜 9.18g의 표제 화합물을 무색 수지로서 수득한다.

[0279]  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.28 (bs, 1H), 4.30 (q, 1H), 3.77 (m, 2H), 3.47 (m, 2H), 3.08 (bs, 1H), 2.0-0.93 (m, 30H).

[0280] B) 화합물 6, 표 1a

[0281] 실시예 3C와 유사하게 7.68g(0.0207mol)의 2-(4-3급 부틸-2,2-디에틸-6,6-디메틸-3-옥소-피페라진-1-일옥시)-N-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드, 2.1g(0.023mol)의 아크릴로일클로라이드 및 3.4ml(0.023mol)의 트리에틸아민을 반응시켜 6.75g의 표제 화합물을 무색 수지로서 수득한다.

[0282] MS (APCI): 계산치  $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_5$  (425.57), 질측치  $M^+=425$ .

[0283] 실시예 7: 아크릴산 2-(2-{N-3급 부틸-N-[1-(디에톡시-포스포릴)-2,2-디메틸-프로필]-아미노옥시}-프로피오닐아미노)-에틸 에스테르(화합물 7, 표 1a)

[0284] A) (1-{3급 부틸-[1-(2-하이드록시-에틸카바모일)-에톡시]-아미노}-2,2-디메틸-프로필)-포스폰산 디에틸 에스테르

[0285] 실시예 3B와 유사하게 9.7g(0.056mol)의 PMDTA, 5.54g(0.056mol)의  $\text{CuCl}_1$ , 4.7g(0.031mol)의 2-클로로-N-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드 및 8.3g(0.028mol)의 [1-(3급 부틸-아미노-N-옥실)-2,2-디메틸-프로필]-포스폰산 디에틸 에스테르(문헌[참조: P. Tordo et al., *Macromolecules* 33. 1141(2000)]에 기재된 바와 같이 제조)를 반응시켜 9.9g의 표제 화합물을 무색 오일로서 수득한다.

[0286]  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.56 (bs, 1H), 4.70-3.20 (m, 11H), 2.10-1.0 (m, 27H).

[0287] C) 화합물 7, 표 1a

[0288] 실시예 3C와 유사하게 8.43g(0.0205mol)의 (1-{3급 부틸-[1-(2-하이드록시-에틸카바모일)-에톡시]-아미노}-2,2-디메틸-프로필)-포스폰산 디에틸 에스테르, 2.08g(0.025mol)의 아크릴로일클로라이드 및 3.2ml(0.025mol)의 트리에틸아민을 반응시켜 표제 화합물을 2개의 부분입체이성체로서 수득한다: 4.79g의 무색 오일 및 3.5g의 백색 고체, 용점: 95 내지 98°C.

[0289] 각 이성체의 MS (APCI)  $M^+=464$ ,  $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_7$ 에 대한 계산치  $M=464.54$ .

[0290] 실시예 8: 아크릴산 2-[2-(4-아크릴로일옥시)-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시]-프로피오닐아미노]-에틸 에스테르(화합물 8, 표 1a)

[0291] A) 2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-N-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드

[0292] 실시예 3B와 유사하게 11.1g(0.064mol)의 PMDTA, 6.33g(0.064mol)의  $\text{CuCl}_1$ , 5.33g(0.07mol)의 2-클로로-N-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드 및 7.72g(0.032mol)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-옥실(미국 특허 제6,353,107 B1호, 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조)을 반응시켜 11.57g의 표제 화합물을 무색 오일로서 수득한다.

[0293] B) 화합물 8, 표 1a

[0294] 실시예 3C와 유사하게 8.25g(0.025mol)의 2-(2,6-디에틸-4-하이드록시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시)-N-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드, 7.8ml(0.056mol)의 트리에틸아민 및 5.0g(0.055mol)의 아크릴로일클로라이드를 반응시켜 7.5g의 표제 화합물을 무색 수지로서 수득한다.

[0295] MS (APCI): 실측치  $C_{23}H_{38}N_2O_6$  (438.57), 계산치  $M^+=438$

[0296] 실시예 9: 테레프탈산 비스-{1-[1-(2-아크릴로일옥시-에틸카바모일)-에톡시]-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일} 에스테르(화합물 9, 표 1b)

[0297] a. A) 테레프탈산 비스-(2,6-디에틸-1-옥실-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일) 에스테르

[0298] 30ml의 피리딘 및 80ml의 디클로로메탄 중의 25.72g(0.12mol)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-옥실용액에 12.2g(0.06mol)의 테레프탈로일클로라이드 및 0.3g의 4-디메틸아미노피리딘을 가한다. 실온에서 72시간 동안 교반한 후 당해 혼합물을 100ml의 디클로로메탄으로 희석하고, 물로 세척(3 x 50ml)한다. 유기상을  $MgSO_4$ 로 건조시키고 증발시키고, 실리카 겔 상에서 헥산-에틸아세테이트(4:1)를 사용하여 크로마토그래피하여 31.85g의 표제 화합물을 적색 수지로서 수득한다.

[0299] B) 테레프탈산 비스-{2,6-디에틸-1-[1-(2-하이드록시-에틸카바모일)-에톡시]-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일} 에스테르

[0300] 실시예 3B와 유사하게 10.4g(0.06mol)의 PMDTA, 5.94g(0.06mol)의  $CuCl$ , 5.0g(0.033mol)의 2-클로로-N-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드 및 8.38g(0.015mol)의 테레프탈산 비스-(2,6-디에틸-1-옥실-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일) 에스테르를 반응시켜 6.25g의 표제 화합물을 무색 수지로서 수득한다.

[0301]  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.1 (bs, 4ArH), 6.8-6.6 (m, 2H), 5.6-3.3 (m, 14H), 2.6-

0.7(m, 50H).

[0302] C) 화합물 9, 표 1b

[0303] 실시예 3C와 유사하게 6.0g(0.0076mol)의 테레프탈산 비스-{2,6-디에틸-1-[1-(2-하이드록시-에틸카바모일)-에톡시]-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일} 에스테르, 2.65ml(0.0091mol)의 트리에틸아민 및 1.65g(0.0091mol)의 아크릴로일클로라이드를 반응시켜 4.5g의 표제 화합물을 무색 수지로서 수득한다.

[0304]  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 8.1 (bs, 4ArH), 6.8-3.3 (m, 20H), 2.4-0.7(m, 50H).

[0305] 실시예 10: 2-메틸-아크릴산 2-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐옥시]-에틸 에스테르(화합물 10, 표 1b)

[0306] 실시예 1B와 유사하게 10.61g(0.05mol)의 2,6-디에틸-1-옥시-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-온, 13.25g(0.05mol)의 2-메틸-아크릴산 2-(2-브로모-프로피오닐옥시)-에틸 에스테르, 9.89g(0.1mol)의  $CuCl$  및 17.33g(0.1mol)의 PMDTA를 반응시켜 16.0g의 표제 화합물을 황색 오일로서 수득한다.

[0307] MS (APCI): 계산치  $C_{21}H_{35}NO_6$  (397.52), 실측치  $M^+=397$

[0308] 실시예 11: 2-메틸-아크릴산 1-[1-(2-아크릴로일옥시-에톡시카보닐)-에톡시]-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-일 에스테르(화합물 11, 표 1b)

[0309] 실시예 4와 유사하게 2.5g(6.5mmol)의 화합물 1(실시예 1B로부터), 0.73g(7.2mmol)의 트리에틸아민 및 0.75g(7.2mmol)의 메타크릴로일클로라이드를 반응시켜 1.4g의 표제 화합물을 무색 오일로서 수득한다.

[0310] MS (APCI): 계산치  $C_{24}H_{39}NO_7$  (453.58), 실측치  $M^+=453$

[0311] 실시예 12: 아크릴산 2-[2-(4-아크릴로일옥시)-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-일옥시]-에틸 에스테르(화합물 12, 표 1b)

[0312] 실시예 4와 유사하게 2.5g(6.5mmol)의 화합물 1(실시예 1B로부터), 0.73g(7.2mmol)의 트리에틸아민 및 0.65g(7.2mmol)의 아크릴로일클로라이드를 반응시켜 1.6g의 표제 화합물을 무색 오일로서 수득한다.

MS (APCI): 계산치  $C_{23}H_{37}NO_7$  (439.55), 실측치  $M^+=439$

[0314] 실시예 13: 아크릴산 2-[(2-아크릴로일옥시)-에틸)-[2-(2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소-피페리딘-1-일옥시)-프로피오닐]-아미노]-에틸 에스테르(화합물 13, 표 1b)

[0315] A) 2-클로로-N,N-비스-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드

[0316] 디에탄올아민(10.51g, 0.1mol)을 12.25g(0.1mol)의 2-클로로프로피온산 메틸에스테르에 가한다. 당해 혼합물을 실온에서 24시간 동안 교반시킨다. 형성된 메탄올을 증발시켜 18.8g의 표제 화합물을 담황색 오일로서 수득한다.

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.84 (q, 1H), 4.0-3.3 (m, 10H), 1.68 (d, 3H).

[0317]

B) 아크릴산 2-[(2-아크릴로일옥시)-에틸)-(2-클로로-프로피오닐)-아미노]-에틸 에스테르

[0319] 실시예 4와 유사하게 17.0g(0.087mol)의 2-클로로-N,N-비스-(2-하이드록시-에틸)-프로피온아미드, 19.4g(0.19mol)의 트리에틸아민 및 17.32g(0.19mol)의 아크릴로일클로라이드를 반응시켜 8.2g의 표제 화합물을 황색 오일로서 수득한다.

표 1a

화합물 번호	구조	화합물 번호	구조
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	

[0320]

표 1b

9		10	
11		12	
13			

[0321]